

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Mlle. Mazari Khadîdja
Mlle. Meslem Miassa

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Technologie et physique des couches minces nano-structurées

Thème :

**Elaboration et caractérisation des films d'oxyde
d'étain pour des applications en optoélectronique**

Soutenu le : 01 Juin 2016

Devant le jury :

Mr. BOUAZA Amar	Pr	Président
Mr. KADARI Ahmed	MCA	Examineur
Mr. AMMARI Abdelkader	MAA	Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2015-2016

Dédicace

Grâce à dieu le tout puissant, qui nous a donné la volonté, et qui nous a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir. On dédie ce travail :

- ✚ A nos chers parents**
- ✚ A toutes nos familles**
- ✚ A toutes nos amies**

Vous resterez toujours dans notre cœur

À Tous ceux et celles qui nous ont aidé et encouragé

Pour tous les bons moments passés ensemble qui nous ont rendu ce mémoire tellement plus agréable.



Remerciements

Nous remercions **Dieu** le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Nous souhaitons tout d'abord remercier et exprimer toute notre gratitude à notre encadreur Monsieur **AMMARI ABDELKADER**. Nous tenons à lui témoigner toute notre reconnaissance pour sa disponibilité et ses conseils toujours avisés, ainsi que pour sa haute compétence.

Nous voudrions remercier également Monsieur **BOUAZA Amar** de nous faire l'honneur de présider notre jury de mémoire. Nous présentons nos plus sincères remerciements à Monsieur **KADARI Ahmed** qui a accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur et qui a pris la peine de lire ce travail avec attention.

Nos remerciements s'adressent à toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail, nous les remercions tous, particulièrement, Monsieur **Benhabal Hadj** pour les mesures DRX, Monsieur **Baghdad Rachid** et Mademoiselle **Chabah khaira** pour les mesures électriques courant-tension, Monsieur **Moumène Takiyidine** pour les mesures d'impédance complexe.

Enfin, nous ne pourrions terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble des enseignants du département de Physique.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بأعداد شرائح رقيقة من أكسيد القصدير من الأملاح المعدنية كلوريد القصدير وكلوريد الكوبالت على صفائح زجاجية بتقنية "الصل-جال" قمنا بتحليل العينات باستخدام عدة طرق بنيوية بصرية وكهربائية. أظهرت القياسات ان الشرائح الرقيقة من ثاني أكسيد القصدير بلورية وناقليتها من رتبة ثلاثية الى أربعة من الالف. بالإضافة الى ذلك أظهرت قياسات الممانعة ان للبنية الحبيبية دور الأساسي في هذه الناقلية.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé par le procédé sol-gel des couches minces d'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé 2.5% et 10% en cobalt. La caractérisation des échantillons a été réalisée en utilisant la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR, la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie d'impédance complexe.

La diffraction des rayons X, nous a permis que la substitution sous l'effet du dopage entraîne une réduction des paramètres de la maille cristallographique et la tailles des cristallites diminue lorsqu'on augmente le taux de dopage. Les films ainsi déposés, présentent une bonne transparence dans le visible qui varie entre 80% et 95% selon les paramètres de dépôt et le traitement thermique. Le gap optique (E_g) varie de 3.88 à 4.11 eV, en fonction du taux de dopage et du nombre de couches.

Dans la spectroscopie d'impédance complexe, on obtient un circuit $R_p C_p$ parallèle, où C_p est la capacité de la couche et R_p sa résistance pour chaque dopage en Co à partir du cercle de Nyquist.

Les résultats expérimentaux trouvés sont acceptables et ont permis de vérifier que les films minces de l'oxyde d'étain SnO_2 sont relativement homogènes et de bonnes qualités.

Mots clés : Sol - gel, SnO_2 , dopage en cobalt, gap optique.

Liste des symboles

- σ : Conductivité électrique
- q : Charge de l'électron.
- ϵ : Constante diélectrique du matériau.
- n : Concentration des électrons dans SnO₂.
- K_B : Constante de Boltzmann.
- T : Température.
- M : Atome métallique.
- R : Radical alkyle.
- E_g : Largeur de la bande interdite.
- h : Constante de Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$).
- c : Vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).
- a, b, c : Paramètres du réseau cristallin.
- n_s : Indice de réfraction du substrat.
- n_c : Indice de réfraction de la couche.
- T_{\max} : Transmission maximale.
- T_{\min} : Transmission minimale.
- e : Epaisseur de la couche.
- $a_{(hw)}$: Coefficient d'absorption.
- T : Transmission.
- R : Coefficient de réflexion.
- V : Tension électrique.
- I : Courant électrique.
- R_{\square} : Résistance carrée.
- ρ : Résistivité.
- μ : Viscosité de la solution.
- V : Vitesse de tirage du substrat.
- ρ : Densité de la solution.
- d : Distance.

Liste des tableaux

Chapitre II : Propriétés physico-chimique de l'oxyde d'étain

II.1 : Caractéristiques générales de l'oxyde SnO₂.

II.2 : La conductivité de l'oxyde SnO₂ préparé par différentes techniques.

Chapitre III : Techniques expérimentales résultats et discussions

III.1 : Masses des précurseurs d'étain et du cobalt pour différents taux de dopage.

III.2 : Les angles des réflexions de Bragg et les plans (hkl) correspondants.

III.3 : Les tailles des cristallites et les paramètres de la maille cristallographique.

III. 4 : Valeurs de l'erreur relative commise dans le calcul du gap optique.

III.5 : Les valeurs du gap optique des films multicouches non dopé.

III.6 : Les valeurs du gap optique des films multicouches dopé cobalt.

III. 7 : Valeurs de f_c , R_{gb} et C en fonction du nombre de couches.

III. 8 : Valeurs de f_c , R_{gb} et C en fonction du nombre de couches.

III.9 : Valeurs de f_c , R_{gb} et C en fonction du nombre de couches.

Chapitre I :

Méthodes d'élaboration des couches minces

Sommaire :

Introduction

I.1. Notion de couche mince

I.2. Principe de dépôt

- i. Phase solide
- ii. Phase liquide
- iii. Phase gazeuse

I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

- I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur
 - i. Dépôt par pulvérisation cathodique
 - ii. Ablation laser (Pulsed Laser Déposition)
 - iii. Epitaxie par jet moléculaire
- I.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur
 - i. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
 - ii. Spray-pyrolyse
 - iii. Dépôt en bain chimique (CBD)
- I.3.3. Dépôt chimique en phase liquide

I.4. Le procédé sol-gel

- I.4.1. Mécanismes réactionnels
 - i. L'hydrolyse
 - ii. La condensation
- I.4.2. La transition sol-gel
- I.4.3. Traitement thermique
 - i. Le séchage
 - ii. Le recuit thermique
- I.4.4. Facteurs influençant la cinétique des réactions
 - i. La température
 - ii. Le solvant
 - iii. Le catalyseur
 - iv. Le choix de l'alcoxyde
 - v. Le taux d'hydrolyse
 - vi. La nature du centre métallique

I.5. Techniques de dépôt par la voie sol-gel

- I.5.1. La centrifugation
- I.5.2. Le trempage-tirage

I.6. Avantages et inconvénients

Chapitre II :

Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

Sommaire :

Introduction

II.1. Caractéristiques générales

II.2. Propriétés cristallographiques

II.3. Propriétés optiques

II.3.1. Structure de bandes

II.3.2. Mode de vibration

II.4. Propriétés électriques

II.5. Les additifs dans l'oxyde d'étain

II.5.1. Modification cristallographique

II.5.2. Modification optique

II.5.3. Modification électrique

II.6. Les applications de l'oxyde d'étain

II.6.1. Photovoltaïque

II.6.2. Electrodes

II.6.3. Les capteurs chimiques

II.6.4. Piles au lithium

Chapitre III :

Partie I : Techniques expérimentales

Introduction

III.1. Préparation des solutions

III.2. Préparation des substrats

III.3. Dépôt des films par la technique « Dip-coating »

i) Paramètres de dépôt

ii) Traitement thermique

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Diffractométrie des rayons X

III.4.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

III.4.3. Spectroscopie UV-visible

III.4.4. Mesures Courant-Tension

III.4.5. Spectroscopie d'impédance complexe

Partie II : Résultats et discussions

III.5. Analyse structurale

III.6. Analyse par la spectroscopie FTIR

III.7. Analyse par spectroscopie UV-Visible

III.7. 1. Spectres de transmission

III.7. 2. Détermination du gap optique

III.7. 3. Effet du nombre de couches

III.7. 4. Effet du dopage

III.8. Analyse par la spectroscopie IC

III.8. 1. Effet du nombre de couches

III.8. 2. Effet du dopage

Conclusion générale

Introduction générale

Tables des Matières

Liste des figures

Liste des symboles

Liste des tableaux

Bibliographie générale

Chapitre I :

Méthodes d'élaboration des couches minces

Chapitre II :

Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

Chapitre III :

Techniques expérimentales

Résultats & discussions

Introduction générale :

L'optoélectronique s'est orienté, depuis plusieurs années, vers la mise au point de nouveaux matériaux via un processus sol-gel. Le choix de la méthode sol-gel est justifié par sa qualité de " chimie douce ", sa facilité de mise en œuvre, sa compatibilité avec les substrats en verre et plus particulièrement la possibilité de modifier ses propriétés intrinsèques par insertion au sein d'une matrice donnée d'entités dopantes possédant les propriétés requises pour l'application envisagée.

La science et la technologie des films minces jouent un rôle primordial dans le développement de nombreuses applications de la vie quotidienne. Quelques exemples d'exploitation sont répertoriés selon leurs fonctionnalités telles que la métallisation des surfaces, l'isolation thermique et électrique, la protection contre les attaques acides, la communication, photovoltaïque...etc. En effet, elle constitue une solution permettant la minimisation de l'utilisation excessive de matériaux toxiques puisque la quantité déposée est limitée seulement à la surface du substrat et économise de manière générale la consommation de l'énergie nécessaire à sa production.

La technique de trempage-tirage ou "Dip-coating" est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces optiquement guidantes, car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet en plus d'ajuster la microstructure (Porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous décrivons les méthodes d'élaboration des couches minces et nous présentons les mécanismes mis en jeu dans le procédé Sol-gel ainsi que les différents paramètres influençant la microstructure des xérogels élaborés.
- Le deuxième chapitre, traite les propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain.
- Enfin le troisième chapitre sera consacré à la procédure expérimentale d'élaboration et aux techniques de caractérisation. Ainsi que les résultats obtenus et leurs discussions.

INTRODUCTION GENERALE

Objectifs :

- Optimisation des différents paramètres de la synthèse (Paramètres de dépôt et du traitement thermique).
- Dopage par des éléments métalliques.
- Etude des propriétés optiques et électriques.

Introduction :

Les films minces peuvent être élaborés à partir d'une gamme quasi-infinie de compositions telles que : les matériaux conducteurs, semi-conducteurs, matériaux réfractaires (oxydes transparents) ...etc. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt.

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des diverses méthodes utilisées pour l'élaboration des films minces.

I.1. Notion de couche mince :

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres. Cette quasi bidirectionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches mince est liée au fait que dans le matériau massif on néglige généralement le rôle des limites sur les propriétés, tandis que dans une couche mince les effets liés aux surfaces limites sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé. Inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est celle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un substrat sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influe très fortement sur les propriétés structurales de la couche. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [1].

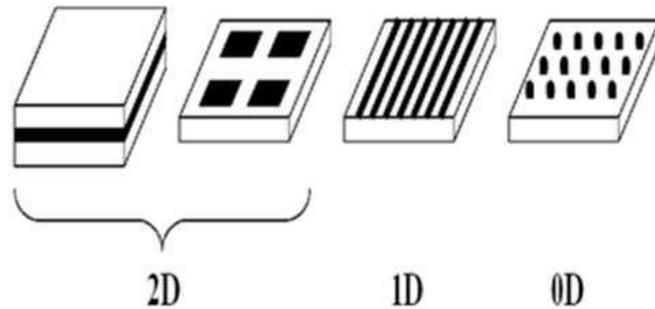


Figure I.1 : Représentation schématique des différentes nanostructures.

I.2. Principe de dépôt :

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau doivent traverser un milieu conducteur (Transport) jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

- i) **Phase solide** : Dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.
- ii) **Phase liquide** : Il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique, sol gel,...).
- iii) **Phase gazeuse** : Dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt des couches minces qui peut être utilisée dans différentes situations. La préparation du substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couches minces afin d'obtenir une bonne adhésion.

I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces :

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories : Procédés **physiques** ou procédés **chimiques**.

Les techniques les plus utilisées pour le dépôt des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (**Fig. I.2**) suivant :

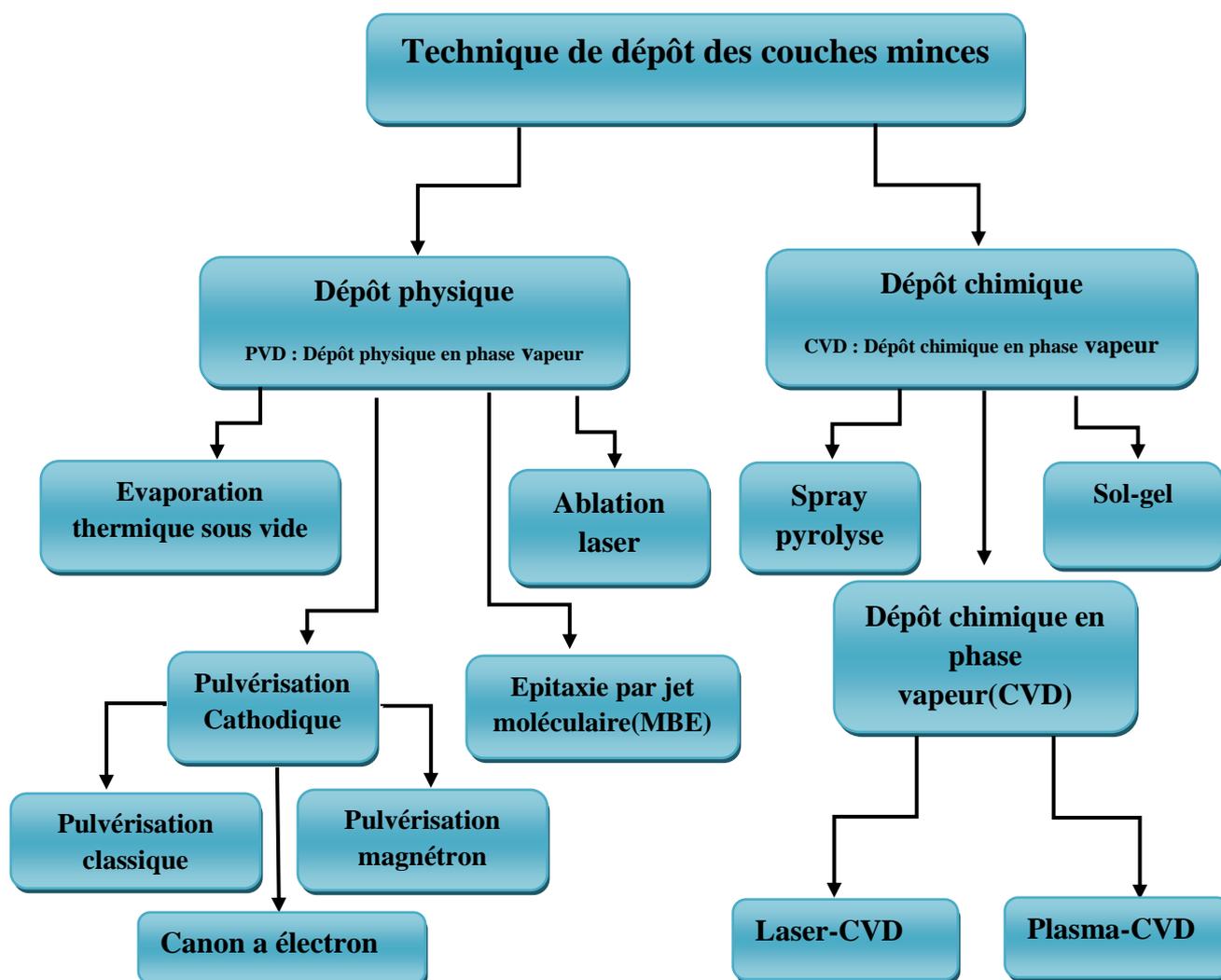


Figure I.2 : Technique de dépôt des couches minces.

I.3.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les technique PVD consistent à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament par effet joule (**Fig. I.3**) ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien à l'aide d'un laser. Une fois évaporé le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [2]. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage. Les procédés de chauffage jusqu'à l'évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction en utilisant un champ magnétique, par bombardement électronique ou par un faisceau laser [3].

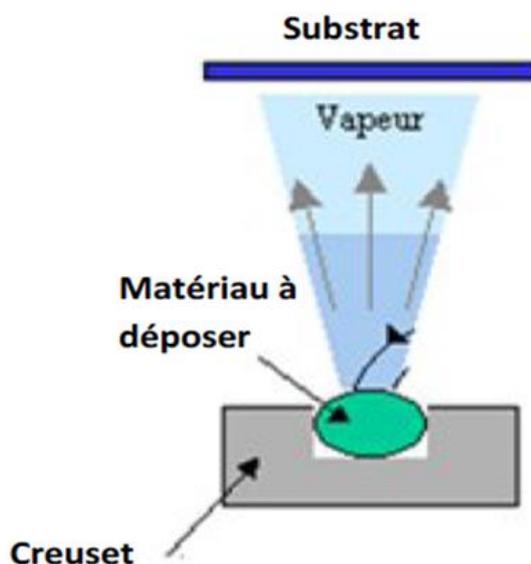


Figure I.3 : Principe de l'évaporation thermique [4].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention du film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration des films souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [5].

i) Dépôt par Pulvérisation cathodique :

Dans cette technique le matériau à déposer, appelé cible se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon du type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres.

Un gaz neutre ou réactif est introduit dans l'enceinte de dépôt, il est ionisé par l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes (**Fig.I.4**). L'ionisation du gaz apparaît sous forme d'un nuage luminescent entre les deux électrodes (plasma) contenant des électrons qui seront attirés par l'anode et des ions positifs qui seront à leur tour attirés par la cible (cathode). Ainsi, ces derniers viendront la bombardée et des atomes du matériau seront éjectés et viendront se déposer sur le substrat [6].

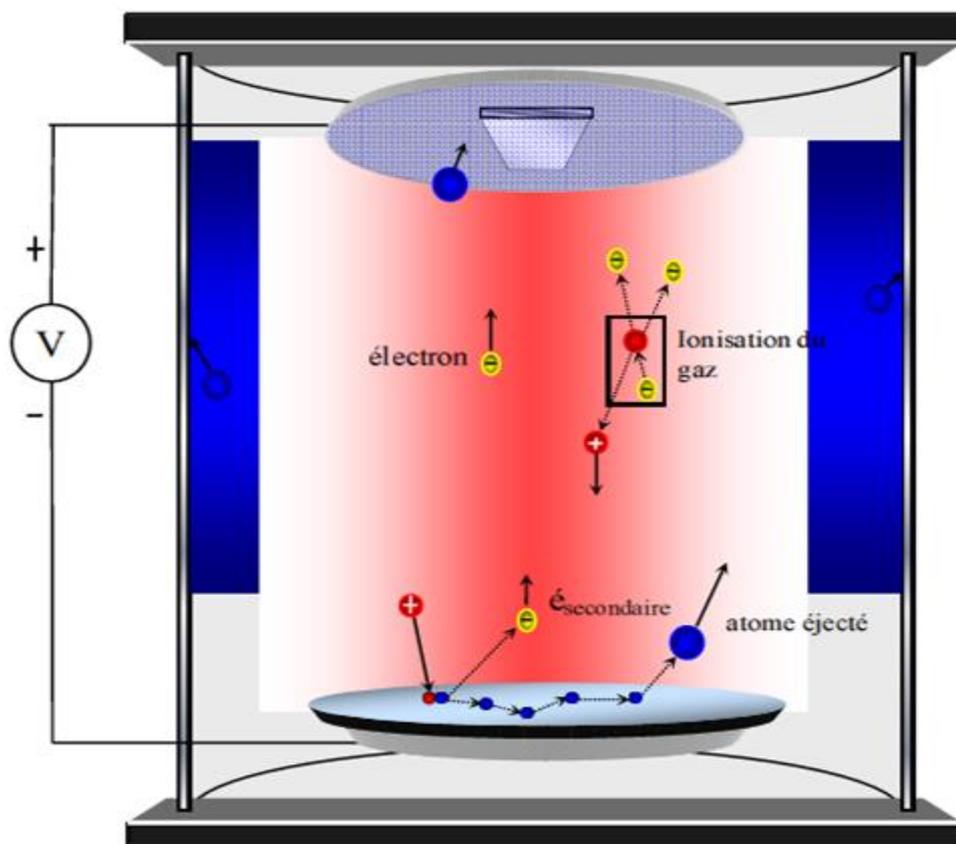


Figure I.4 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique classique [7]

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

✓ **Pulvérisation cathodique magnétron :**

Une autre méthode variante de la pulvérisation cathodique est **la pulvérisation cathodique magnétron**. Dans cette technique un champ magnétique est produit par des aimants (**Fig. I.5**) afin de piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement le taux d'ionisation des atomes du gaz au voisinage de la cathode. Cela entraîne une vitesse de pulvérisation et donc un dépôt plus important. Cette technique permet de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse que celle de la pulvérisation cathodique classique ce qui améliore la pureté des revêtements.

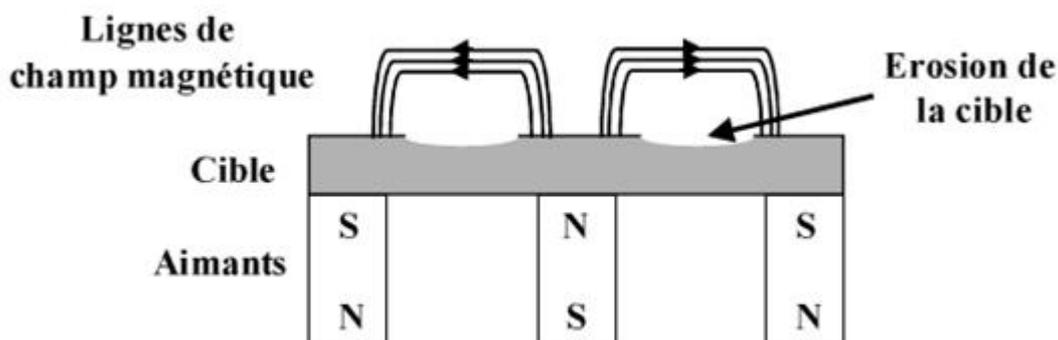


Figure I.5 : Configuration d'une cathode magnétron [8].

✓ **Dépôts par pulvérisation cathodique à canon d'électrons :**

La technique du **canon à électron** consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau mais cette fois à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament). Sous l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique, la trajectoire du faisceau est focalisée sur la charge à vaporiser (cible). Les atomes pulvérisés sont déposés sur des substrats formant ainsi les couches minces désirées. Toutefois, il est souhaitable de faire tourner les substrats en permanence afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (**Fig. I.6**).

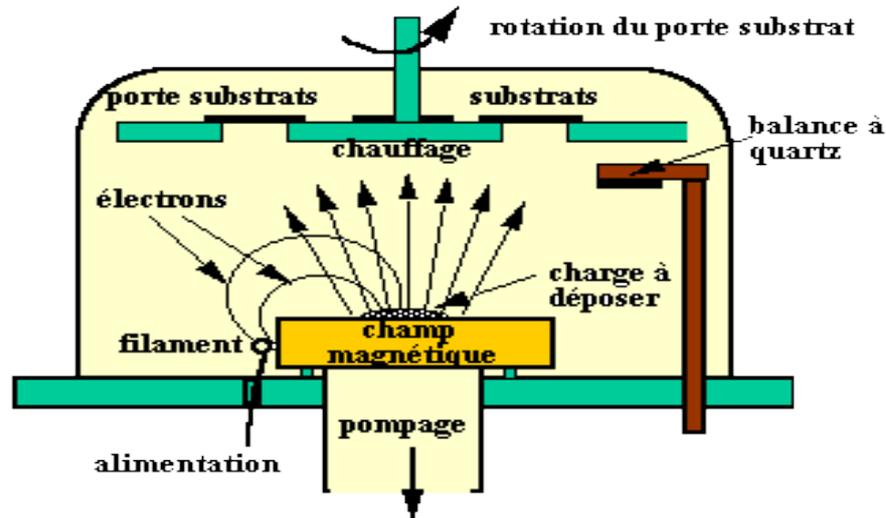


Figure I.6 : Bâti de dépôt par canon à électrons [9].

Les techniques de pulvérisation cathodique classique, magnétron et à canon à électrons, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi, des couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc...). Elles interviendront donc, pour la réalisation des couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.

Les systèmes de pulvérisation cathodiques bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt. Etant plus simple à mettre en œuvre, elles permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température relative basse, et principalement les matériaux difficiles à évaporer, les métaux et les diélectriques. Cependant, certaines catégories de matériaux ne peuvent pas être pulvérisées comme les solides organiques (peu stable à cause de l'élévation de la température) et les polymères.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et de contrôler avec précision l'épaisseur. De plus, l'environnement ultra-vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique où le film en croissance est soumis aux effets du plasma [11].

ii) Ablation laser (Pulsed Laser Déposition PLD) :

Le principe de base de la PLD est schématisé sur la Fig.I.7 ci-dessous. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé.

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de la densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm^2 pour les lasers de type UV [12]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion.

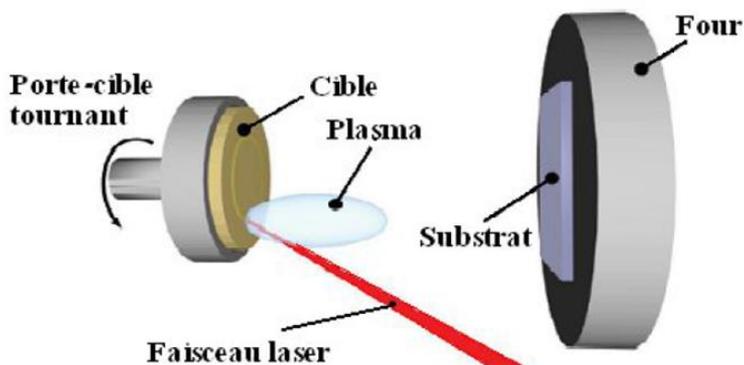


Figure I.7 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [6].

Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [6].

iii) Epitaxie par jet moléculaire :

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide par chauffage (**Fig. I.8**). Pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance du chauffage des cellules [13].

Le contrôle des cellules d'évaporation permet de créer un jet de molécules en direction du substrat, on peut ainsi, réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les diodes laser et les transistors. Cette opération est très lente et ne permet d'utiliser qu'un seul

substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1nm/ min. Cette technique est très coûteuse. Toutefois, elle permet un contrôle in-situ de la croissance et des épaisseurs des couches.

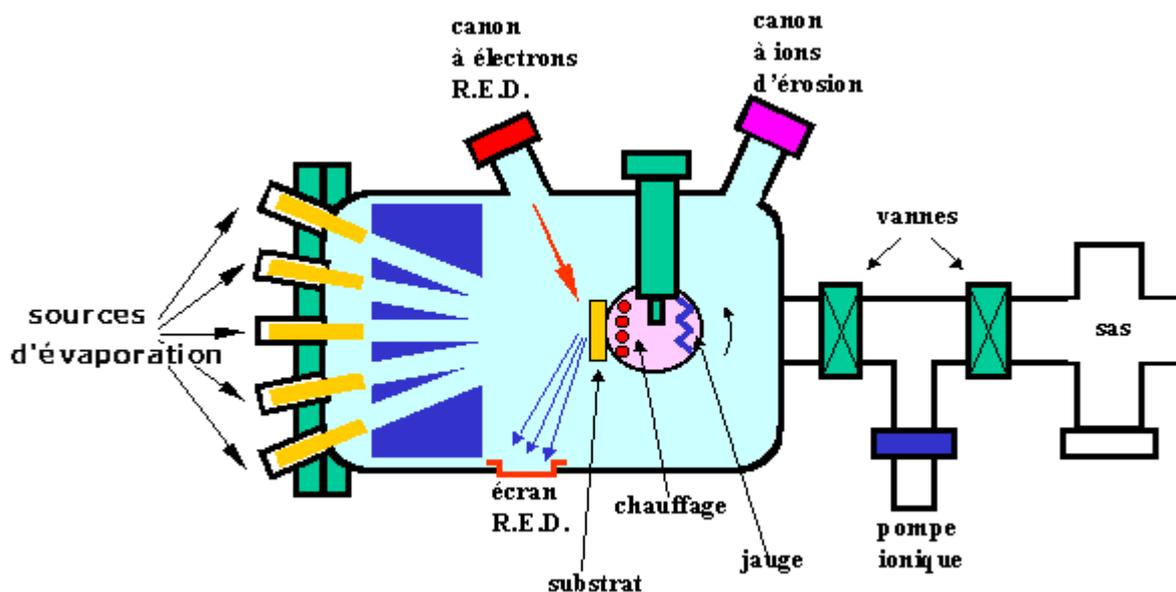


Figure I.8 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [14].

I.3.2. Dépôts chimique en phase vapeur :

i) Dépôts chimique en phase vapeur CVD:

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur au substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

La technique CVD comprend donc, une grande variété de procédé de dépôt. Elle constitue un excellent moyen pour obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés électriques. Mais elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple les dispositifs expérimentaux sont assez complexe et coûteux.

ii) Spray-pyrolyse :

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres

techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple.

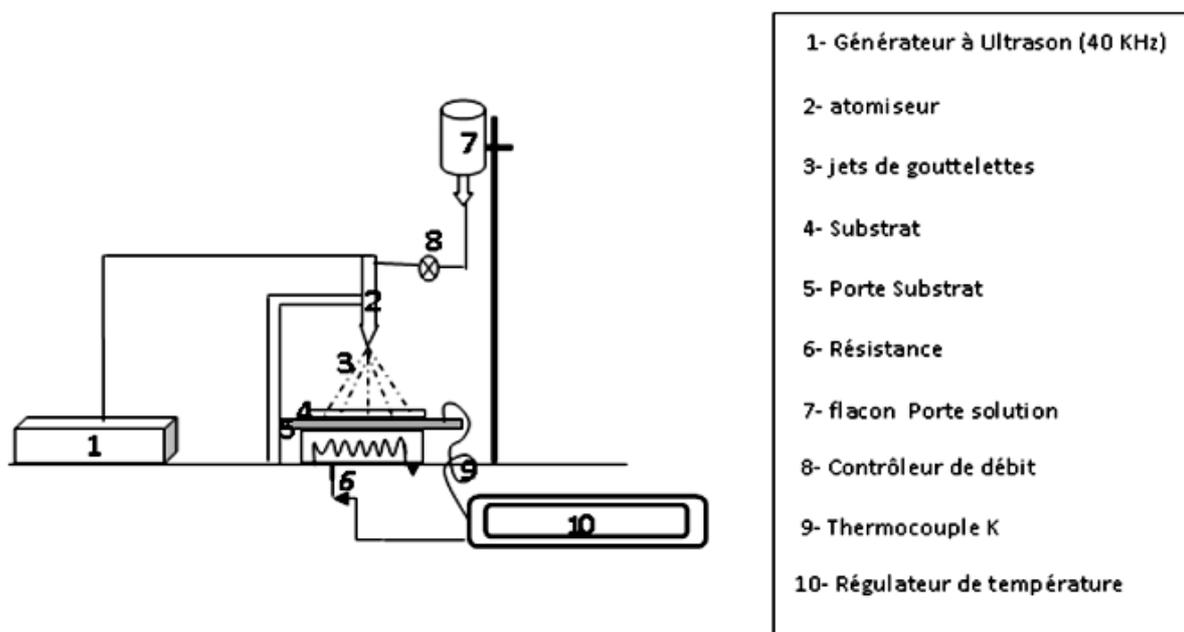


Figure. I.9 : Schéma de principe de la technique de la pulvérisation-spray.

I.3.3. Dépôt chimique en phase liquide :

➤ Dépôt en bain chimique (CBD) :

Le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ; CBD) se rapporte au dépôt des films sur un substrat solide par une réaction produite dans une solution aqueuse. Le dépôt par bain chimique peut se produire de deux façons selon le mécanisme de dépôt : par nucléation homogène en solution ou par hétéro nucléation sur un substrat. Dans la nucléation hétérogène, les particules, ou même les ions individuels, peuvent adsorber sur le substrat (**FigI.10**).

- ✓ L'énergie exigée pour former une interface entre les particules et le substrat solide est souvent inférieure à celle exigée pour la nucléation homogène. La nucléation hétérogène est donc énergétiquement préférée à la nucléation homogène [6].

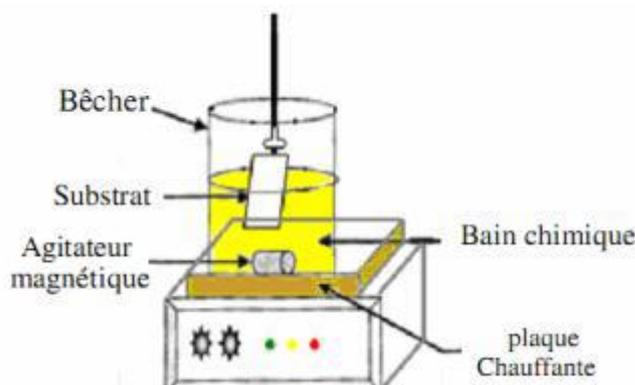


Figure I.10 : Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.

I.4. Méthode sol gel :

La technique sol-gel (**solution-gélification**) est un procédé d'élaboration des matériaux permettant la synthèse des verres, céramiques et des composés hybrides organo-minéraux, à partir des précurseurs en solution. Elle permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration des matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation des dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication des récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur

tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ...etc.

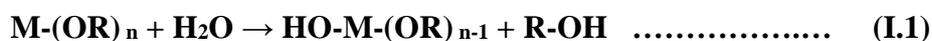
I.4.1. Mécanismes réactionnels :

L'idée de base de cette méthode consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation de précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de xérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité.

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat [16]. Les réactions prédominantes dans la synthèse sol-gel sont [17] :

i) L'hydrolyse :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- . Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool, comme le montre la réaction chimique (I.1). La solution ainsi obtenue est appelée **sol**.



ii) La condensation :

Les groupements $[HO-M (-OR)_{n-1}]$ générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (**réaction 2**), soit avec une molécule de l'alcoxyde $M(-OR)$ en donnant une molécule d'alcool (**réaction 1**) entraînant ainsi la création des ponts $M-O-M$ ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M . Ceci conduit à la formation d'un **gel** dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient

des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :

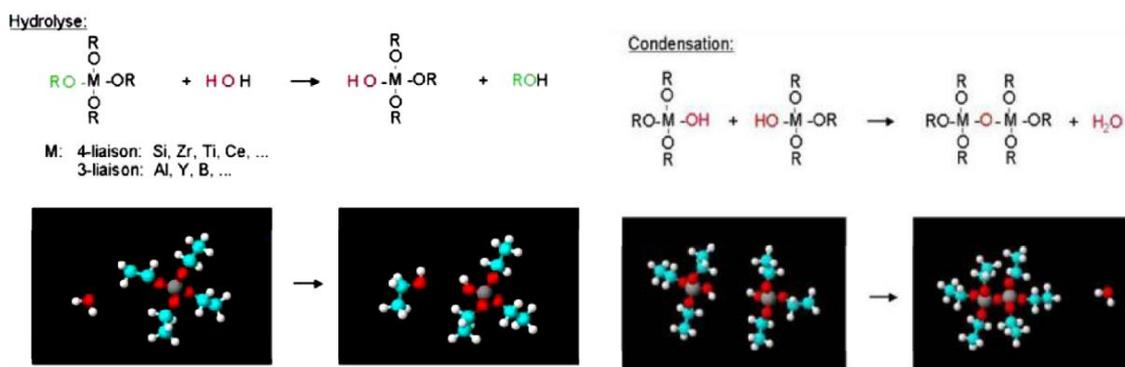


Figure I.11 : Mécanismes réactionnels.

I.4.2. Transition sol-gel :

Le gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagit. La phase "gel" dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel (Fig.I.12).

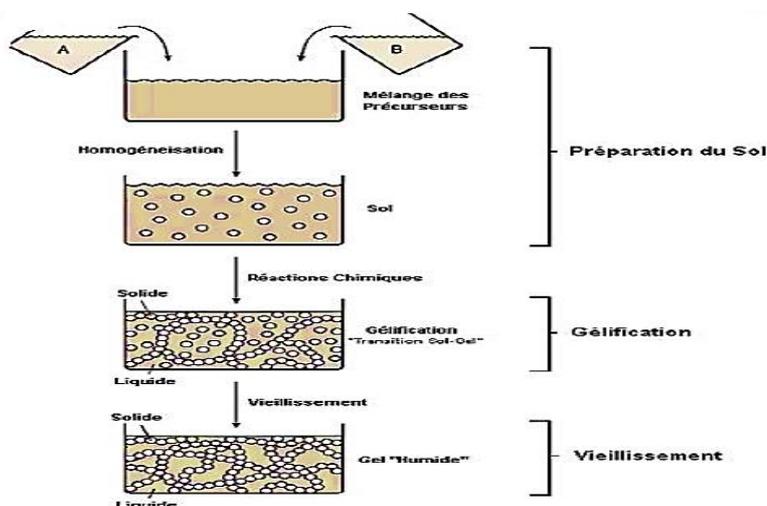


Figure.I.12. Les différentes étapes de la formation des gels [17].

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et le solvant utilisé [18].

✓ **Vieillessement du gel :**

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point t_g de la transition. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- Le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation).
- La transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus moins dense sans solvant [19].

I.4.3. Traitement thermique :

i) Le séchage :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement du volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- **Xérogels** : Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. Et permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

- **Aérogel** : Séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement du volume.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (**fig.I.13**) [20]. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

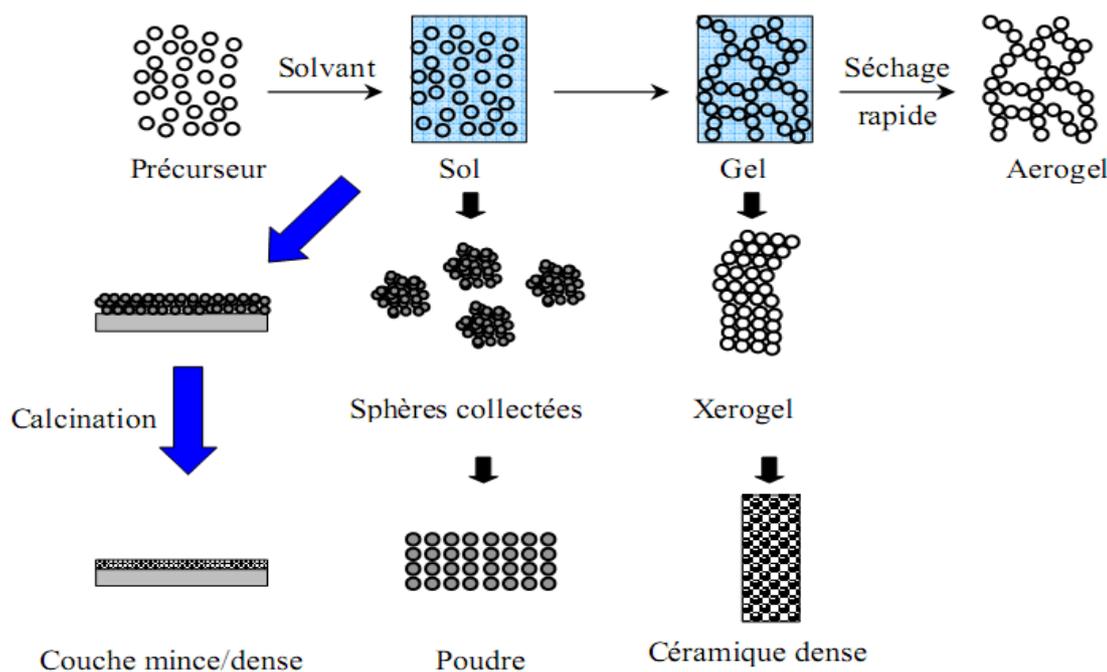


Figure I.13 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [21].

ii) Le recuit thermique :

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [9]. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300

°C et 700 °C ; dans la suite du texte et pour cette gamme de températures, on parlera de recuits conventionnels. Pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. Si le séchage se réalise à une température fixe (limitée) pour un solvant donné, les recuits sont réalisés sur une large gamme de température et de durées de maintien variables.

I.4.4. Facteurs influençant la cinétique des réactions :

Les cinétiques relatives des réactions, d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui engendrent le réseau, imposent donc les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses et par la suite la viscosité de la solution, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudrait tenir compte lors du choix du procédé d'élaboration des couches minces.

- i) **La température** : La température est le premier paramètre à considérer lors de la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. En effet, plus la température est élevée, plus les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation sont rapides.
- ii) **Le solvant** : Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique car les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. L'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur permet de distinguer trois catégories [22] :
 - Les solvants protiques et polaires (méthanol).
 - Les solvants aprotiques et polaires (acétonitrile).
 - Les solvants aprotiques et apolaires (dioxane).

Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques ce qui s'explique par une réactivité plus grand dans le réseau qu'en périphérie, où le solvant diminue la réactivité [23].

- iii) **Le catalyseur** : Vue les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux (OR par OH⁻), alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des d'amas caractérisés par une forme sphérique (M-O-M) ce qui agit donc directement sur la porosité du matériau final [24].

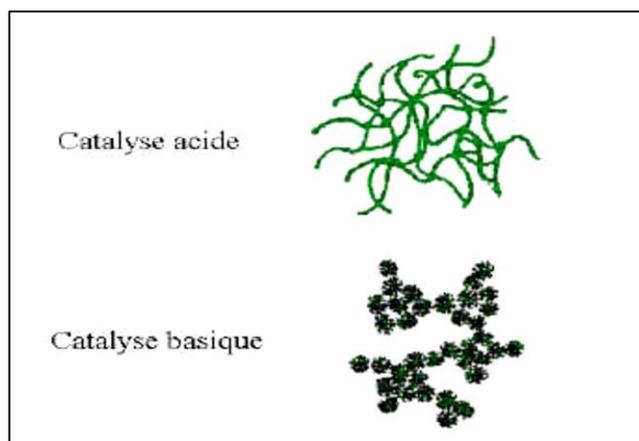


Figure I.14 : L'influence du catalyseur sur la forme des amas.

- iv) **Le choix de l'alcoxyde** : Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [25].
- v) **Le taux d'hydrolyse** : Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique. Le taux d'hydrolyse (h) est défini par :

$$h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}(\text{OR})_n]} \dots \dots \dots (\text{I. 4})$$

On observe trois principaux domaines :

- $1 < h < z$: Dans ce domaine, ce sont les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation qui sont en concurrence. Les chaînes de polymères s'accordent linéairement.
- $h < 1$: Dans ce domaine la condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcoolation et d'alcoxolation.
- $h > z$: Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde. Des poudres mono-disperses sont obtenues par précipitations contrôlée [26].

- vi) **La nature du centre métallique** : Les métaux de transitions présentent un caractère plus électrophile que les précurseurs du fait de l'insaturation de coordinance, En conséquence les alcoxydes des métaux de transitions réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau [21].

I.5. Techniques de dépôt par la voie sol-gel :

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt des couches minces optiques sur un substrat donné : le "Spin-coating", le "Roll-coating". Et "le Dip-coating".

Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la technique de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Dans cette partie nous décrivons les techniques :

❖ Formation du film :

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. L'humidité relative est un des paramètres clés, elle joue un rôle très important dans la réaction d'hydrolyse :



Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide et spontanée. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. La taille des espèces évolue jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de dimensions différentes remplis du liquide dit de synérèse : solvant, eau... etc. Cette étape constitue la transition sol-gel [33]. La figure III.8 montre les changements structuraux du film déposé par Dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [34]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés.

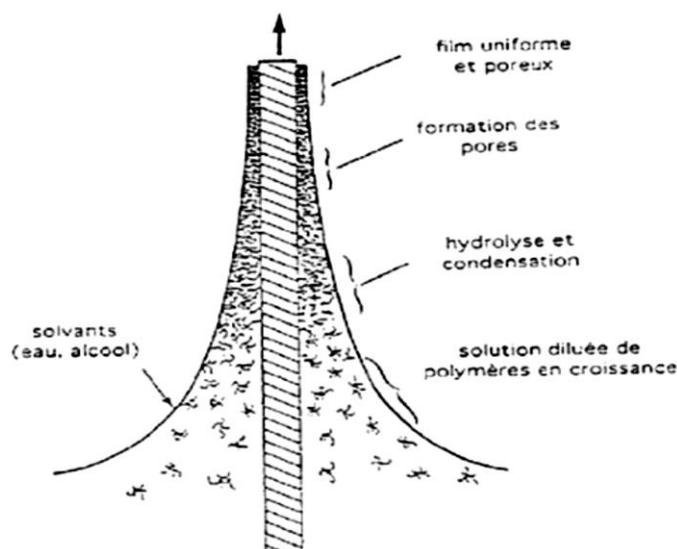


Figure I.15 : Formation du film déposé par Dip-coating.

L'épaisseur dépend résulte de six forces :

- La viscosité du sol.
- La pression.
- La force de traction.
- La force de gravitation.
- La résultante des forces de tension superficielle.
- Le gradient de tension de surface.

En première approximation, si la viscosité et la densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur du dépôt liquide est donnée par la relation [35].

$$\text{Epaisseur} \approx \left(\frac{\text{viscosité} * \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right)^{1/2}$$

L'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Il suffit donc, de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé.

I.5.1. Centrifugation ou Spin-coating :

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (qqcm²)

[28]. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure I.16 [29].

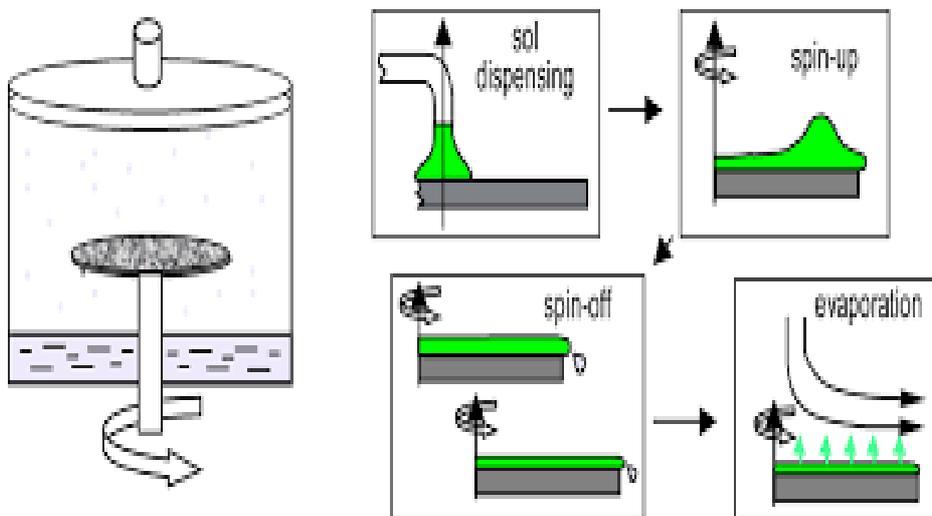


Figure I.16 : Dépôt de couches minces par centrifugation : (ω représente la vitesse de rotation du substrat).

- i) Le dépôt de la solution.
- ii) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
- iii) La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès du liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- iv) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

I.5.2. Le trempage-tirage ou Dip-coating :

Cette technique consiste à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante. Notant qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière [30, 31]. L'ensemble de ses éléments est représenté sur la **Fig.I.17**.

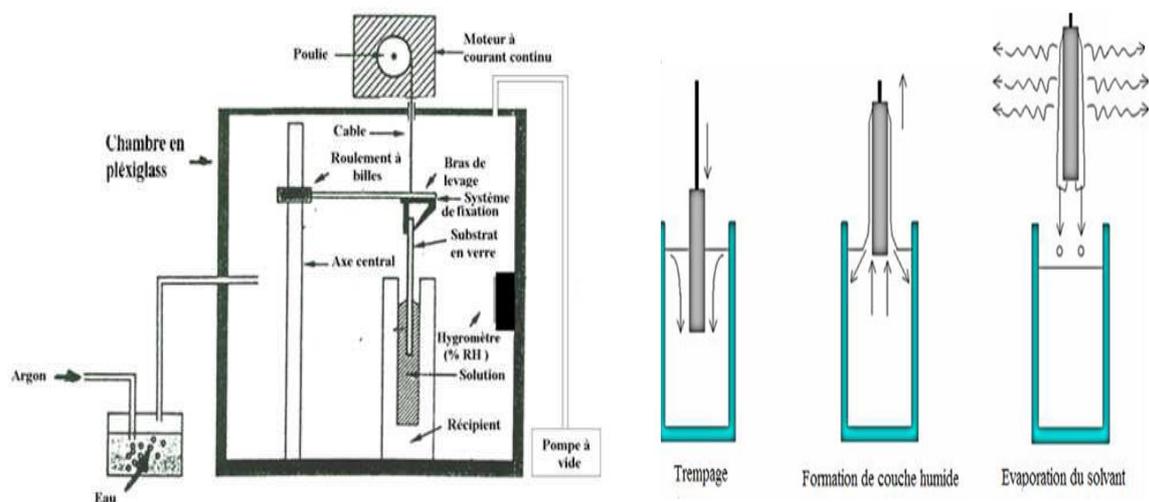


Figure I.17 : Dépôt par la technique « Dip-coating ».

La technique de trempage ou "Dip-coating" est particulièrement bien adaptée à l'élaboration de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [32]. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux :

I.6. Avantages et inconvénients :

Parmi les avantages de cette voie de synthèse on peut citer ici les principaux avantages :

- ✓ Simplicité du procédé et rapidité de mise en point.
- ✓ Revêtement simultané des deux faces du substrat en une seule opération (Dip-coating) et la possibilité de déposer des films multicouches.
- ✓ Possibilité de réaliser des revêtements multi-composants en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.
- ✓ Possibilité d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.
- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basses températures sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Facilité de dopage en grande quantité.

- ❖ Les principaux inconvénients sont :
 - ✓ Coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
 - ✓ Manipulation d'une quantité importante de solvants.
 - ✓ L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de courts circuit lors des tests électriques.

Introduction :

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composé font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour des applications électroniques, optiques et catalytiques. En effet, ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz.

Le dioxyde d'étain SnO_2 présente généralement une structure cristalline tétragonale communément appelée cassitérite. Toutefois, il a été observé que sous des pressions assez élevées, il peut se cristalliser dans une structure orthorhombique [33].

II.1. Propriétés générale :

L'oxyde d'étain est un oxyde chimiquement inerte, mécaniquement dur et thermiquement stable (point de fusion : $1127\text{ }^\circ\text{C}$). C'est un semi-conducteur de type n, avec une bande d'énergie interdite de 3,7 - 4,0 eV [34], de structure cassitérite, dont l'unité contient six atomes, deux d'étain et quatre d'oxygène, affichant une coordination octaédrique.

L'oxyde d'étain est l'un des rares conducteurs qui est optiquement transparent dans le domaine du visible. C'est un oxyde semi-conducteur de structure non cubique, c'est-à-dire avec des orbitales **d** plus stables. Les auteurs s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène comme étant les défauts intrinsèques prédominants dans l'oxyde SnO_2 , le rendant sous stœchiométrique en oxygène. Il est isolant à température ambiante cependant, préparé dans des conditions pauvres en oxygène ou dope par le fluor, l'antimoine ou d'autres éléments (indium, molybdène, niobium, fer, ou le tantale), il devient un bon conducteur. Cette conduction par dopage vient de l'augmentation des défauts ou de la formation d'états intermédiaires dans la bande interdite. Par exemple il est montré que lors du dopage par le fluor, l'anion F^- remplace O^{2-} et crée plus d'électrons libres, alors que dans le dopage avec l'antimoine, Sb^{3+} se substitue à Sn et crée des lacunes en oxygène [35].

Ses propriétés assez particulières ont depuis très longtemps, attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (Stabilisation microstructurale, dopage...) [36]. Le tableau suivant représente quelques propriétés de dioxyde d'étain.

Propriété	Valeurs
Synonymes	Cassitérite, oxyde d'étain, dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO_2
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150,69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630°C
Point d'ébullition	1800-1630°C
Densité	6,90 g/cm ³
Solubilité Dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

Tableau II.1 : Caractéristiques générales de l'oxyde SnO_2 .

II.2. Propriétés cristallographiques :

Le dioxyde d'étain est le principal minéral d'étain. A l'état naturel (sous forme cassitérite), cristallise dans une structure de type rutile [37]. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=b= 4.74\text{Å}$; $c= 3.19\text{Å}$.

La maille élémentaire est tétragonale, contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situé au sommet d'un triangle isocèle [38]. Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0.071 et 0.14 nm. Une représentation schématique de la maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en (Fig.II.1). L'orientation cristallographique de la maille du SnO_2 varie selon la méthode d'élaboration de l'oxyde d'étain [39]. La plupart des auteurs signalent les raies de diffraction les plus dominants (110), (101) et (211).

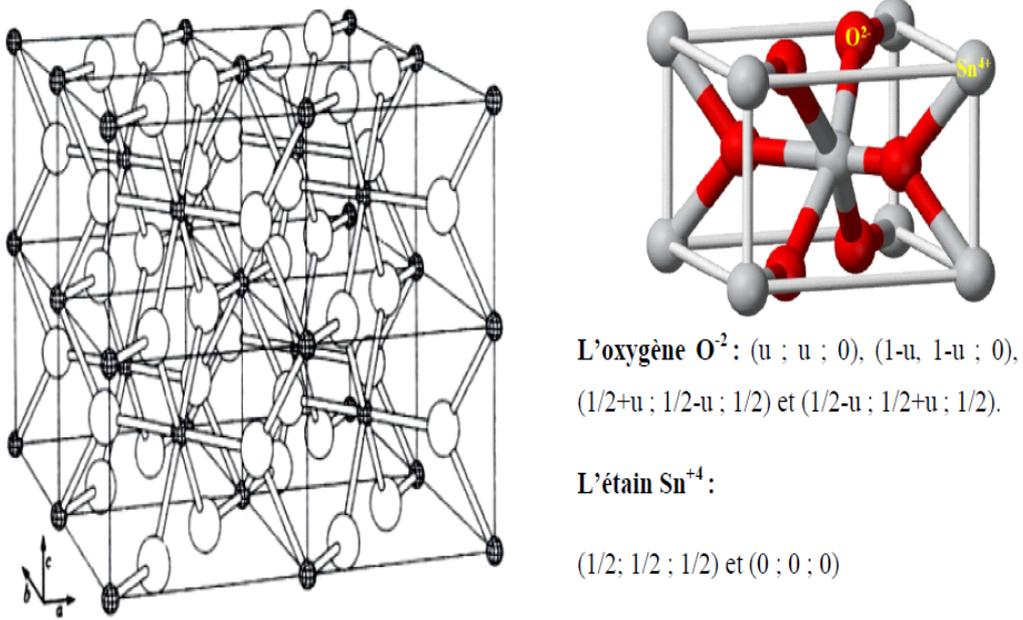


Figure II.1 : La structure rutile de l'oxyde SnO_2 .

Pratiquement, les couches du SnO_2 déposées ont une structure poly-cristalline. Le SnO_2 poly-cristallin est considéré comme un ensemble de grains monocristallins dont la structure est énoncée ci-dessus, séparés par des joints de grains. Les méthodes de préparation de ces couches et les traitements ultérieurs influencent fortement sur les propriétés du matériau : La taille des grains et le contact entre grains sont responsables en une partie des propriétés électriques [40].

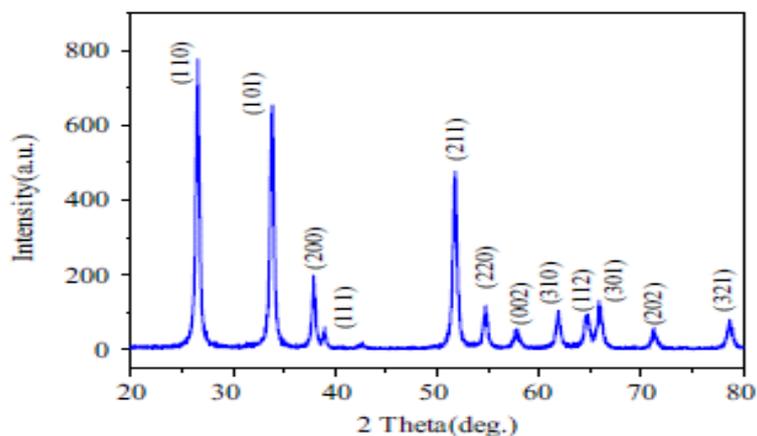


Figure II.2. Spectre de diffraction RX d'un film SnO_2 [40].

Il est important de signaler que la cristallinité et donc, l'orientation cristallographique des couches dépendent de la température. Ainsi, on peut constater que pour des températures de recuit inférieures à 300°C, les films déposés sont amorphes. Martel et al. [41], notent que l'évolution de la structure cristalline change en fonction des conditions de synthèse des films alors que le dopage au fluor affecte légèrement la taille de grain [42].

II.3. Propriétés optique :

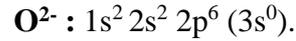
L'oxyde d'étain présente une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet et une forte réflexion dans le domaine de l'infrarouge. Il présente aussi une forte transmission dans toute la gamme spectrale du visible.

On relève d'après la bibliographie, une grande dispersion de l'énergie de cette bande interdite qui varie suivant le mode de préparation et le taux du dopage (3.6- 4.22) eV [43]. La valeur moyenne expérimentale est de 3,6 eV [44]. Le gap du dioxyde d'étain est du type direct, les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe du vecteur d'onde \vec{k} dans la zone de Brillouin. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.

La transmission optique des couches minces du dioxyde d'étain est importante dans le spectre du visible $400 < \lambda < 800$ nm, et décroît pour les faibles longueurs d'ondes $\lambda < 400$ nm (hautes énergies). Pour des longueurs d'ondes importantes (IR) la lumière sera réfléchie. L'indice de réfraction du dioxyde d'étain, varie en fonction des conditions d'élaboration, (1.99- 2.09) [44]. L'indice de réfraction des films SnO₂ obtenus par voie sol- gel, augmente à (1.8- 1.9) cela est due à la forte interaction entre les couches, due à la faible viscosité qui remplit les pores [45]. L'indice de réfraction des films SnO₂ croît avec l'augmentation du temps de recuit [46].

II.3.1. Structure électronique de bandes :

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une large bande interdite de $E_g = [3,6 - 4,0$ eV]. La connaissance de la structure de bandes électroniques du SnO₂ est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques. Les configurations électroniques de Sn⁴⁺ et O²⁻, sachant que les numéros atomiques de Sn et O seront respectivement 50 et 8, sont les suivantes :



Jacquemin et al. [47] trouve une bande interdite directe de l'ordre de 5 eV (valeurs expérimentales comprises entre : 3,5 et 4 eV à 20°C). Le plus haut niveau de la bande de valence est un état p de l'oxygène et le plus bas niveau de la bande de conduction est un état s de l'étain. Les derniers niveaux de cœurs sont les états Sn 4d^{5/2} et Sn 4d^{3/2} qui sont situés respectivement à 22,2 eV et 23,2 eV. La figure suivante montre la structure électronique du dioxyde d'étain.

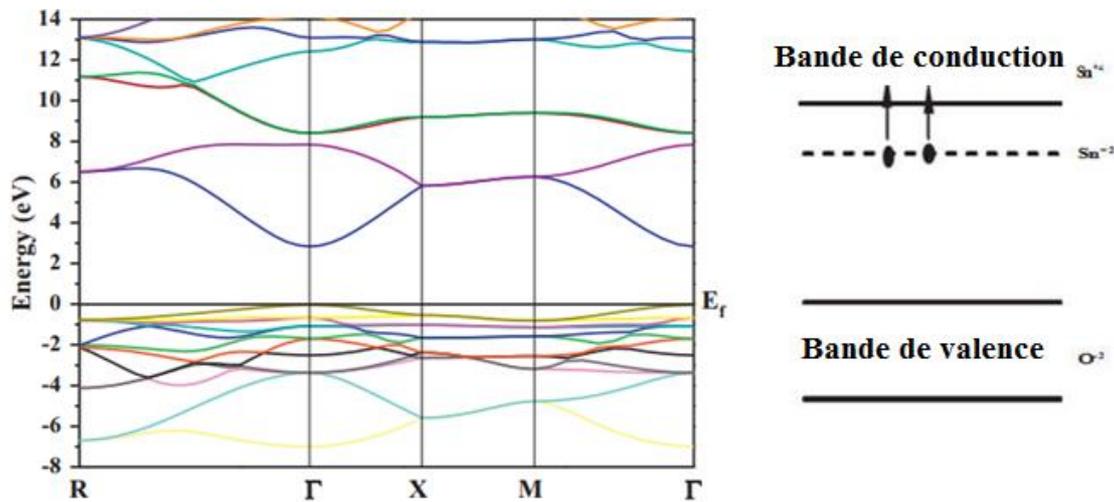


Figure II.3 : La structure électronique de l'oxyde SnO₂.

Le minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin se trouve au point Γ ($k = 0$). Ainsi, c'est un semi-conducteur de gap direct (3.6 eV). La densité de lacunes (SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. La concentration d'électrons dans l'oxyde d'étain SnO₂ pur est directement proportionnelle à celle des lacunes [48].

II.3.4. Modes de vibrations :

La structure rutile de l'oxyde d'étain SnO₂ présente des modes de vibration active en infrarouge et d'autres modes active en Raman. Les déplacements atomiques pour des modes IR-actifs sont représentés sur la figure II.4.

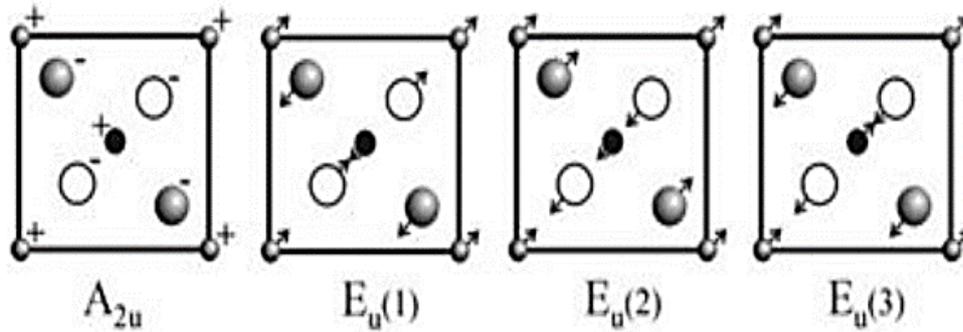


Figure II.4 : Modes de vibration actifs en IR pour l'oxyde d'étain SnO₂.

II.4. Propriétés électriques :

A température ambiante l'oxyde d'étain SnO₂ est un matériau semi-conducteur très résistif avec un gap de 3.6 eV à est pratiquement isolant (SnO₂), mais une fois dopé il devient un bon conducteur.

Le dopage est réalisé avec des atomes de la colonne III ou de la colonne II, par exemple l'Indium ou le Zinc qui ont environ les mêmes rayons ioniques (0.081 nm) pour In³⁺ et 0,074 nm pour Zn²⁺ que les ions d'étain Sn⁴⁺ (0.071 nm). Leur incorporation dans le réseau du SnO₂ les place aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn. La résistivité de ce semi-conducteur de type n ainsi créé, diminue lorsque la concentration de porteurs de charges augmente.

La concentration des porteurs de charges de l'oxyde d'étain performant est comprise entre 10¹⁹-10²¹ cm⁻³. Après dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charge augmente 18×10¹⁹cm⁻³ [48] 2.65×10²⁰ cm⁻³ [61], 10× 10²⁰ cm⁻³ [49,50]

La mobilité des porteurs est un paramètre qui a une influence sur la conductivité électrique des couches, elle dépend de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau cristallin. Plus la concentration des porteurs est élevée plus la diffusion devient importante plus la mobilité diminue ce constat est observé par Serin [51], dont la mobilité (35 - 10,5 cm²/Vs), diminue avec l'augmentation de la température du substrat au moment où la concentration des porteurs de charge augmente. L'augmentation de la pression d'oxygène des films SnO₂ déposés par PLD, provoque la diminution de la diffusion des porteurs à travers les joints de grains et par conséquent, la mobilité et la conductivité (1,6-6 cm²/Vs) des films augmentent [52]. Les défauts à la surface des grains est responsable de la baisse de la mobilité [53].

➤ **La conductivité électrique l'oxyde d'étain :**

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Les semi-conducteurs sont primordiaux en électronique, car ils offrent la possibilité de contrôler, par divers moyens, aussi bien la quantité de courant électrique susceptible de les traverser que la direction que peut prendre ce courant. Dans un semi-conducteur, un courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous.

La conductivité électrique du SnO₂ a été expliquée par plusieurs auteurs par la présence des défauts prédominants dans SnO₂ et qui sont les lacunes (absence d'un atome en un site du réseau cristallin) [54]. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction. Le dioxyde d'étain étant un semi-conducteur de type n, c'est-à-dire que la conductivité électrique est due à la présence des électrons libres qui constituent les porteurs de charges prédominants dans le matériau. La conductivité σ de ce matériau peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma = en\mu = \frac{1}{\rho}$$

Technique de dépôts	Conductivités (s/cm)
Dip-coating	$8.3 \cdot 10^{-2}$
Spin-coating	32.89
Sputtering	10^3
Ablation laser	$5 \cdot 10^2$
Spray-pyrolyse	$1.6 \cdot 10^{-2}$

Tableau II.2 : La conductivité de l'oxyde SnO₂ préparé par différentes techniques.

La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique de l'électron q (formule I.16). La résistivité ρ , est définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

Dans les oxydes les défauts sont liés à la non-stœchiométrie en oxygène aux des impuretés. La présence de lacunes d'oxygène, crée des niveaux d'énergies dans la bande interdite de l'oxyde [55].

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n qui contient des défauts d'oxygène qui agissent comme des donneurs d'électrons. Quand les atomes d'oxygène captent des électrons près de la surface pour être adsorbés comme des ions négatifs, une zone de charge d'espace est formée avec une barrière de potentiel, dont la hauteur varie avec la concentration d'oxygène adsorbé. Le diagramme de bandes d'énergie est représenté sur la **Fig. II.4**.

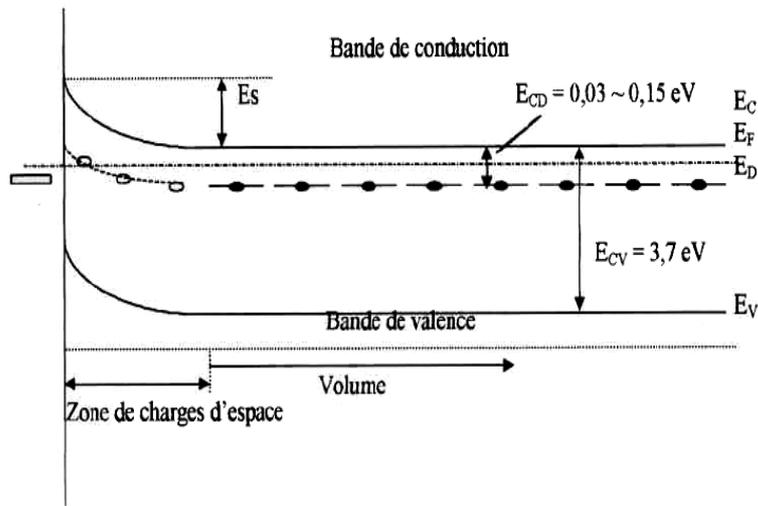


Figure II.5 : Diagramme énergétique d'une couche SnO₂.

Quand la taille des cristaux est plus grande que le double de celle-ci, la barrière de potentiel aux joints de grains et aux contacts métal/semi-conducteur devient le facteur majeur dans la définition de la résistance du capteur. Cependant la structure de grains entraîne l'existence de différents processus de conduction. La **Fig. II.5** représente les étapes élémentaires durant la détection des particules libres en phase gazeuse lors de la conduction électrique des capteurs. Les réactions de surface et de volume sont responsables des changements de la conductance totale que ce soit en courant continu ou alternatif. Cette conductance peut contenir des contributions de surface et de volume, de contact et de joints de grains qui dépendent de la fréquence. Ces différentes contributions sont représentées par des circuits équivalents avec différentes résistances et capacités.

II.5. Les additives dans l'oxyde d'étain (SnO₂) :

Les propriétés chimiques et physiques de l'oxyde d'étain SnO₂ sont modifiées par des additifs métalliques ou d'oxydes métalliques. Une distinction entre les additifs, qui sont présents à la surface de SnO₂ sous forme de grappes et les additifs qui sont dispersés dans la

matrice hôte SnO_2 , peut être faite. Néanmoins une séparation dans les additifs de surface et des dopants en volume est sensible dans la plupart des cas [57].

Une grande variété de dopants a été étudiée afin d'améliorer les propriétés de SnO_2 pour certaines applications. La plupart de ces études ont été effectuées sur des échantillons complexes et poly-cristallins au mieux. Ces études comprennent In, V, Al, Cu, Nb, Sb, Ru, Bi, Ga, Li, F.

Les systèmes ATO, FTO et ITO sont les plus soigneusement étudiés et qui suscitent un certain intérêt en raison de leur applications en spintronique ou l'optoélectronique.

i) Modifications cristallographiques :

Si la quantité introduite reste faible, les défauts de structure occasionnés seront faibles et la maille restera inchangée. Autrement l'augmentation de la teneur en dopant des films de SnO_2 déposés engendre un changement d'orientation préférentielle de la maille [58]. La figure II.6 montre le cas pour Argent :

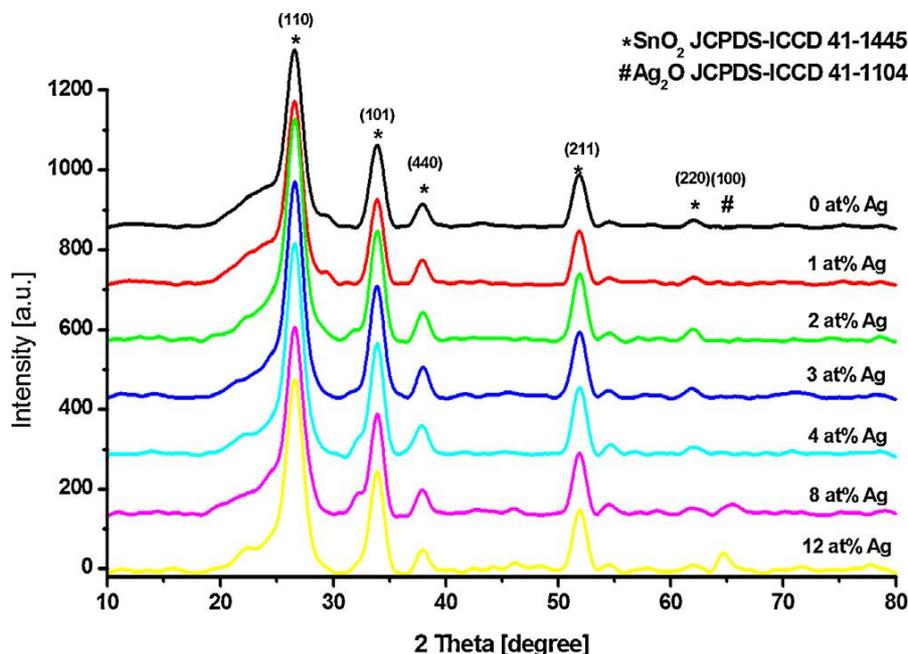


Figure II.6 : Spectre de diffraction RX des films SnO_2 : Ag.

La substitution de l'étain s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains. Cette substitution se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction RX de SnO_2 ce qui souligne que la maille n'est que peu affectée. En effet, dans le cas d'une modification plus

importante de la maille, les spectres RX auraient montré un déplacement des valeurs de 2θ des pics caractéristiques du SnO_2 [59].

ii) Modifications optiques :

L'étude de la modification des propriétés optiques des films se fait par la mesure de la transmission optique. La figure II.7 représente les spectres de transmission de films d'oxyde de 200 nm d'étain dopés à l'antimoine. Le taux de dopage, est exprimé en pourcentage et varie entre 0 et 21%.

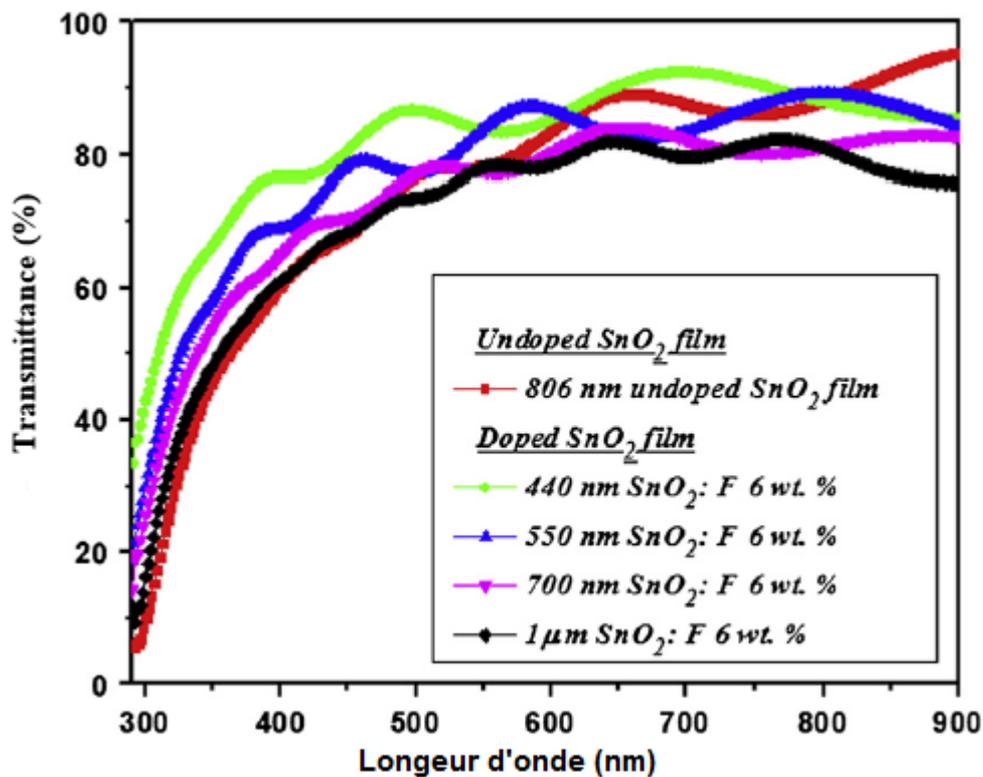


Figure II.7 : Spectres de transmission des films $\text{SnO}_2 : \text{F}$ [60].

Les valeurs de la transmission diminuent avec l'augmentation du taux de dopage des films : pour des valeurs supérieures à 15%, le maximum de transmission diminue de 95% à 85%. Les auteurs signalent que la modification engendrée par l'augmentation du taux de dopage ne modifie pas de manière notable les valeurs du gap électronique. Cependant, la diminution de la transmission dans la région de l'infrarouge est exploitée pour la production de vitrages à barrière thermique IR [60].

iii) Modifications électriques :

L'introduction des dopants peut provoquer une augmentation du nombre de porteurs de charges au sein de la matrice et donc, peut modifier les propriétés électriques du matériau. La substitution de l'étain peut engendrer une augmentation de la taille de grains avec des valeurs variant de 460 Å à 600 Å. La diminution du nombre des joints de grains engendre une augmentation de la mobilité des porteurs. Toutefois, si la teneur en dopant continue de croître, la taille des grains reste constante et l'augmentation de la concentration des porteurs provoque une diminution de leur mobilité [60].

II.6. Les applications de l'oxyde d'étain :

Le dioxyde d'étain est le premier conducteur transparent abondamment commercialisé. Grâce à ses propriétés telles que la faible résistivité électrique, la grande transmittance optique et la grande réflectivité dans la région infra rouge.

II.6.1. Photovoltaïques :

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formes par la conversion, des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

II.6.3. Les capteurs chimiques :

Les propriétés électriques des couches d'oxyde d'étain sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec la couche. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche modifie sa conductivité par une modification des états électroniques du semi-conducteur par déplacement d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes.

Dans un premier temps, la couche est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules de dioxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O⁻ (espèce la plus stable à haute température) par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

Dans un second temps, les molécules de gaz réducteur, à détecter, réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et faisant varier sa conductivité électrique en fonction du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface.

Dans un troisième temps, suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation [64].

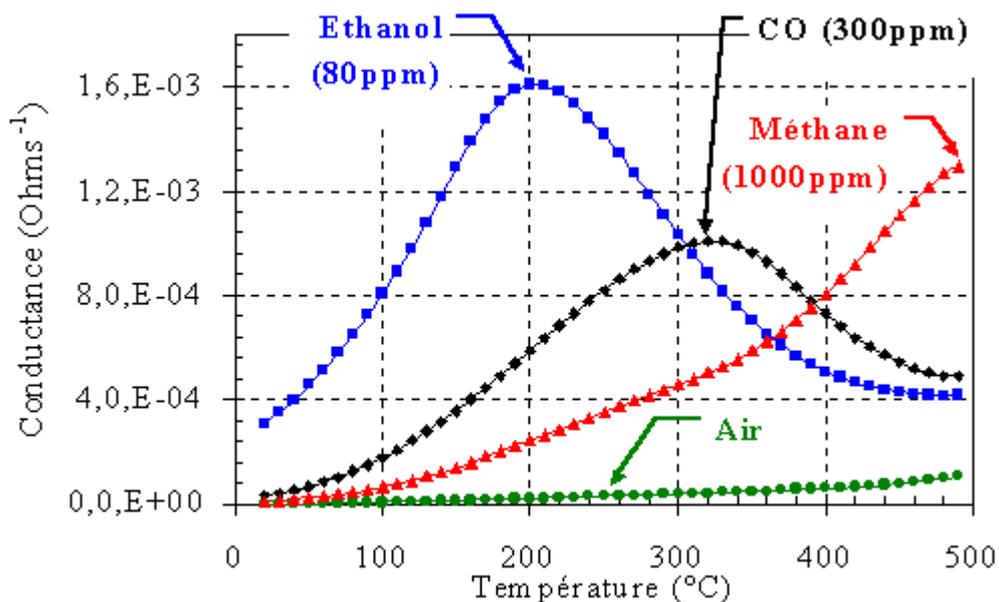


Figure II.8 : Exemple de réponse d'un capteur SnO₂ [16].

✓ Détection de gaz :

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammables (CH₄, H₂) ou toxiques (CO, H₂S). Le premier brevet a été déposé en 1962 par Tagushi. Son exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro) destiné à la détection des fuites de gaz domestiques. En outre, le dopage de SnO₂ par un élément approprié permet d'améliorer certaines de ses performances. Son imprégnation par du platine et du ruthénium diminue la sensibilité du capteur aux variations de température et d'humidité. L'addition de palladium améliore la détection de CH₄ à 400-450°C et permet la détection de CO à basse

température (50°C) tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité. On peut enfin citer l'utilisation d'un oxyde mixte tel que $\text{CrO}_x/\text{SnO}_2$ pour une meilleure détection du monoxyde d'azote [65].



Figure II.9 : Photographie d'un capteur de gaz.

II.6.4. Piles au lithium :

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et de ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone sous forme graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour augmenter les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte Li_2SnO_3 / LiMn_2O_4 ou bien sous forme de multicouches Sn/LiO_2 [63]. L'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

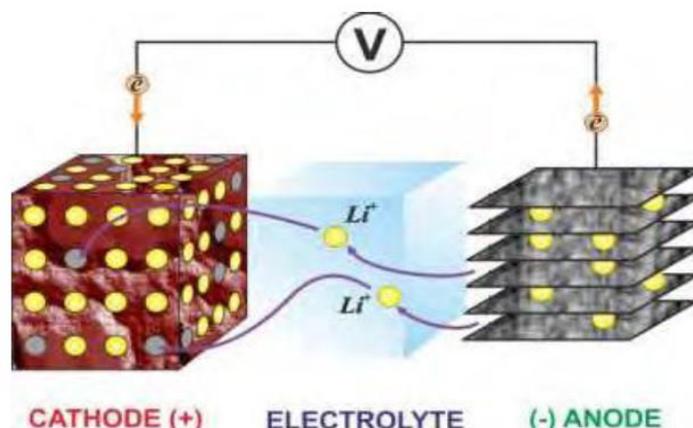


Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ions [9].

Chapitre III :

Partie I : Techniques expérimentales

Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a suivi pour réaliser nos échantillons par la voie sol-gel dans une procédure aussi reproductible que possible. Les incertitudes dans certains des paramètres ont été réduites au minimum aussi loin que possible, ceci inclus le nettoyage des substrats, la préparation des solutions, les températures de recuit, le séchage et le temps de recuit.

Ensuite, on présente les résultats d'analyse par les différentes techniques de caractérisation afin d'étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des films d'oxyde d'étain dopé cobalt.

III.1. Préparation des solutions :

Les solutions utilisées pour le dépôt des couches minces d'oxyde d'étain ont été préparées à partir du chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'éthanol comme solvant. Les étapes de la synthèse sont illustrées sur le schéma ci-dessous. Pour doper les solutions avec le cobalt à (0%, 2.5% et 10%), on a utilisé les nitrates de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur dopant. La masse correspondante au taux de dopage a été ajoutée directement dans la solution non dopée car ce précurseur est très soluble.

- **Calcul des masses :**

$$M (\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 225.63 \text{ g/mol.} \quad / M : \text{ la masse molaire.}$$

$$V (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 10 \text{ ml.} \quad / V : \text{ le volume de la solution.}$$

$$C = 0.5 \text{ mol/l.} \quad / C : \text{ la concentration de la solution.}$$

$$m = C \cdot V \cdot M \quad \Longrightarrow \quad m = 0.5 \times \frac{10}{1000} \times 225.63 = 1.128 \text{ g.}$$

$$m : \text{ la masse du } \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

▪ Dopage des solutions :



$$x = \frac{1.128 * 118.7}{225.63} = 0.59 \text{ g}$$



$$y = \frac{0.059 * 291.03}{58.93} = 2.9137$$

▪ Protocole :

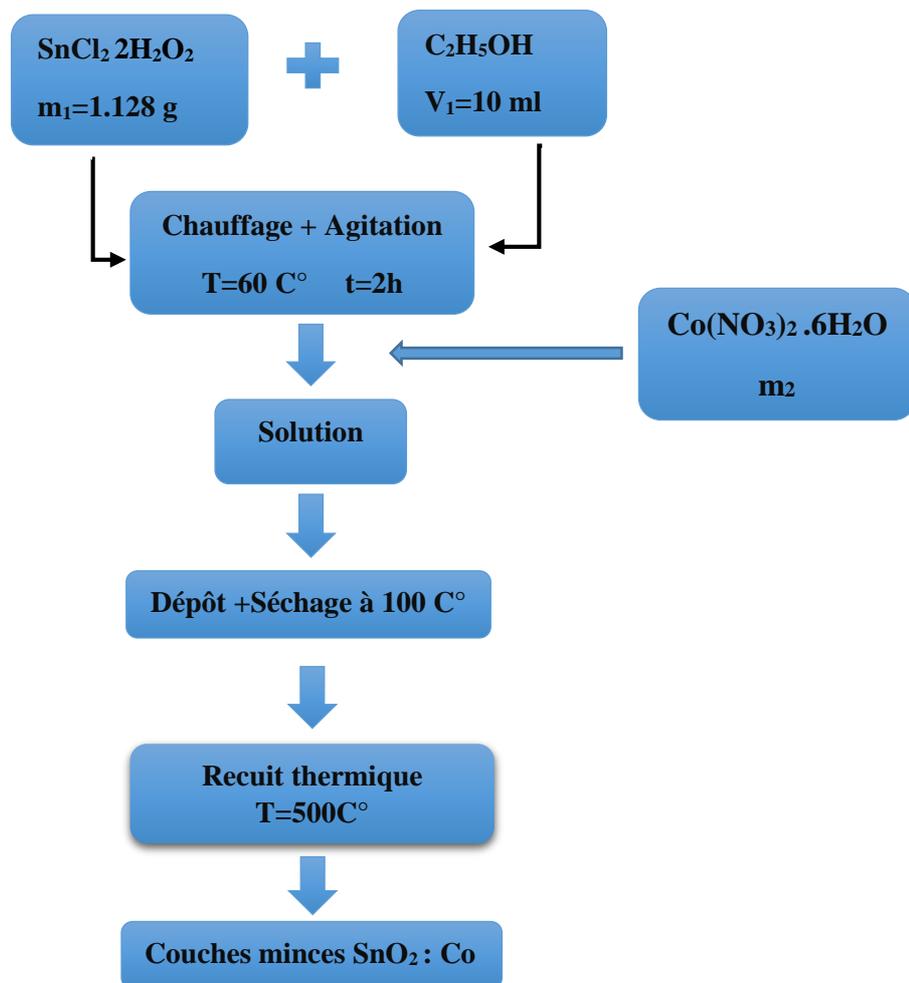


Figure III.1 : Protocole d'élaborations des couches minces SnO₂:Co.

D (taux de dopage) (Co%)	0	2.5	10
m (SnCl₂ · 2H₂O)	1.128 g		
m (Co (NO₃)₂ · 6H₂O)	0	72.8 mg	291.3 mg

Tableaux III.1 : Masses des précurseurs d'étain et du cobalt pour différents taux de dopage.

III.2. Préparation des substrats :

La nature des substrats est fonction de la température du recuit, de l'utilisation ultérieure du film et la technique de caractérisation utilisée. Ainsi, la température de ramollissement doit être supérieure à la température du traitement final et le coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets des contraintes lors du recuit.

Nous avons utilisé deux types de substrats : Des lames de verre en pyrex de dimensions (environ 75x25x1.35 mm³), une géométrie bien adaptée au dépôt par trempage et qui présente une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé. Des substrats en silicium pour la caractérisation par transmission FTIR.

La propreté et l'état de surface des substrats sont très importants car ils déterminent les qualités d'adhérence et elle conditionne la qualité des couches déposées. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifiées ou détériorées ses propriétés. Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- Bain ultrason + Trichloréthylène pendant 15 minutes.
- Trempage dans l'eau distillée.
- Bain ultrason + Acétone pendant 15 minutes.
- Trempage dans l'eau distillée.
- Bain ultrason + Ethanol pendant 15 minutes.
- Bain ultrason + Eau distillée pendant 15 minutes.
- Séchage avec du papier Josephson.

III.3. Dépôt des films par la technique « Dip-coating » :

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces optiquement guidées car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur.

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante. Notant qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat. La physique du procédé de "dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer [64].

i) Paramètres de dépôt :

- Pression, Humidité atmosphérique.
- Température ambiante.
- Vitesse $V = 50 \text{ mm /min}$.
- Solution : $C = 0.5 \text{ mol/l}$.
- Substrat : Verre pyrex ou Silicium (100).
- Temps d'émersion : $t = 2 \text{ min}$.
- Temps de suspension : $t = 5 \text{ min}$.

ii) Traitement thermique :

L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi la taille des espèces jusqu'à la constitution d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques (transition sol-gel) comprenant des pores remplis du liquide : solvant, eau... etc.

Les films du gel d'oxyde, suspendu verticalement sur des portes échantillons, étaient séchés à 100°C dans un four pendant 15 min, puis on a procédé à un recuit thermique à une température de 500°C , pendant 15 min.

III.4. Techniques de caractérisation :

III.4.1. Diffractométrie des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly-cristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contraintes des dépôts [65]. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Fig. III.2).

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{III. 1}$$

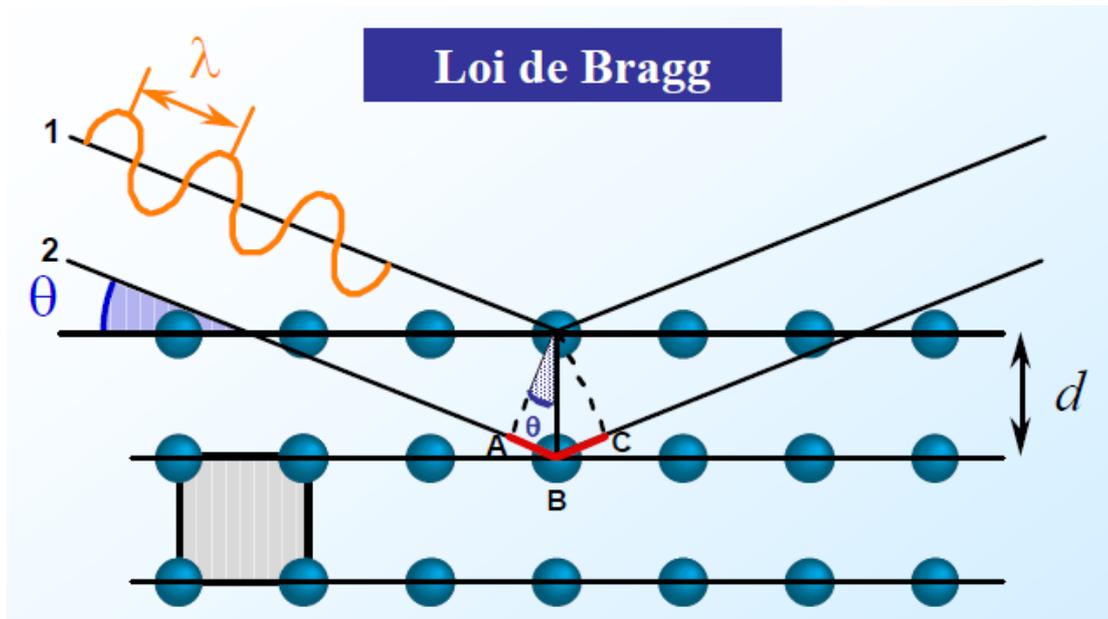


Figure III.2. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice h, k et l [65].

Le dispositif expérimental de la DRX est représenté sur la **figure III.3**. Il comprend :

- Un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des photons X.
- Un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

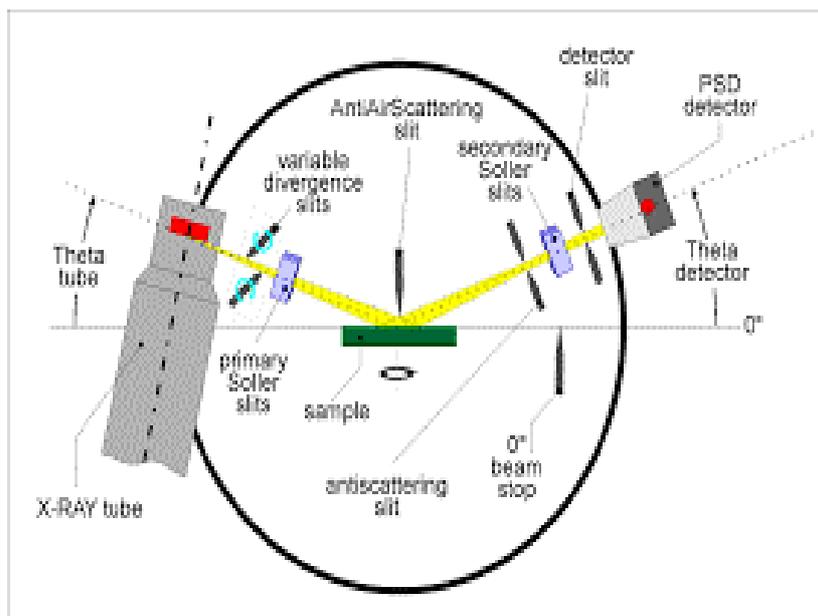


Figure III.3. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre RX.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature l'anode utilisée pour leur génération.

Pour les couches minces la diffraction rasante est utilisée : la source est fixée à des angles inférieurs à 10° et le détecteur est animé d'un mouvement de rotation (angle 2θ). Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée.

III.4.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :

La spectroscopie FTIR est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule. Ainsi elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Un spectre IR typique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde ν compris entre 400 et 4000 cm^{-1}) et représente le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon [66]. Ce rapport, appelé transmission (T) peut être remplacé par son pourcentage ($T\%$) ou par son absorbance :

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{III.2})$$

La source est un matériau chauffé électriquement à des températures atteignant 1200 - 2000°C. Ce matériau est un filament constitué des oxydes de zirconium, de thorium et de cérium agglomérés par un agent liant.

Dans les spectromètres à transformée de fourrier, le détecteur qui doit pouvoir suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse, est un cristal pyroélectrique ou un semi-conducteur du type photodiode.

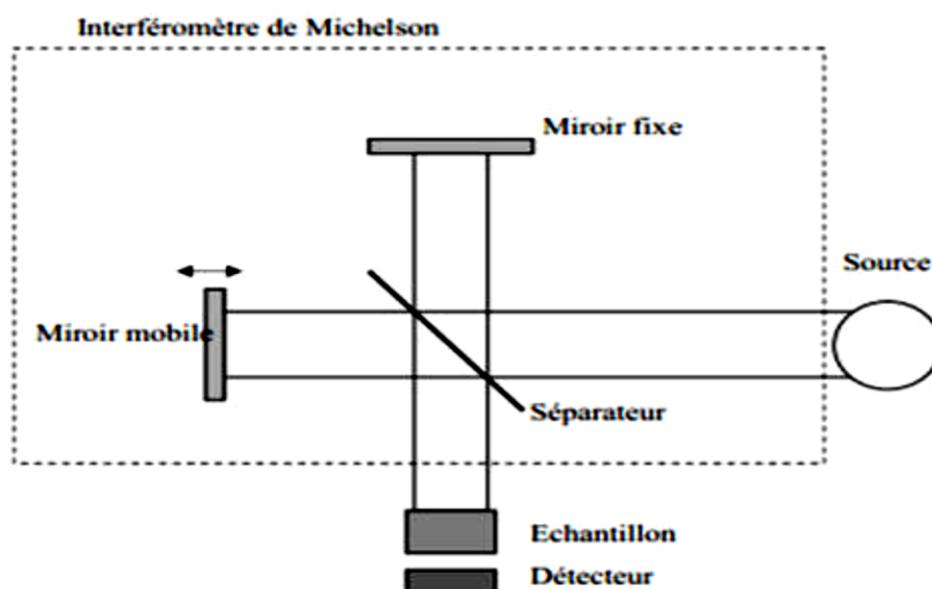


Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

III.4.3. Spectroscopie UV-visible :

Le domaine de l'ultraviolet-Visible utilisable en analyse s'étend de 190 nm à 1100 nm. L'analyse par spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible.

Lorsque des molécules absorbent des photons UV-visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Ainsi le phénomène d'absorption dans le domaine UV-visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [67]. La spectrophotométrie UV-visible est une méthode très précieuse en chimie – physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution. Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules et de nombreuses déterminations quantitatives. Pour les couches minces elle permet de déterminer le gap optique de la couche et l'énergie d'urbach qui correspond à des transitions entre les états étendus de la bande de valence et les états localisés de la bande de conduction.

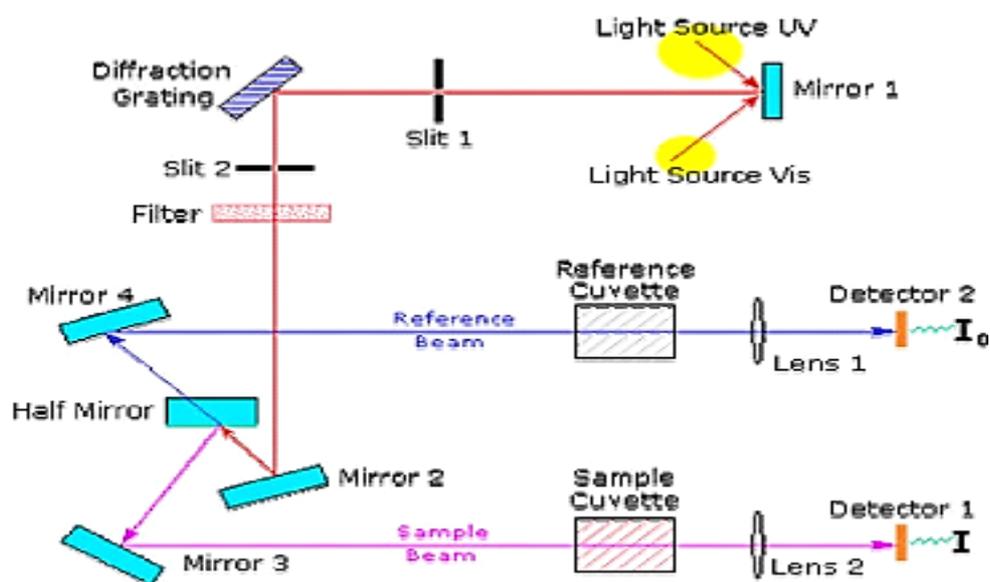


Figure III.5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.

L'absorption d'une radiation de fréquence ν du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieure E_2 telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III.3})$$

L'absorption d'un rayonnement IR augmente l'amplitude des vibrations moléculaire. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. On distingue deux types de vibrations atomiques : vibrations d'élongation ou vibrations de déformation angulaire. Les bandes d'absorption relatives à des composés de structure totalement différentes, mais possédant un groupement commun, se situent presque exactement à la même position. Cette dernière dépend dans une certaine mesure du reste de la molécule mais les variations des fréquences sont souvent très faibles [68].

Toute modification de la structure de la molécule va entraîner une altération importante de l'une au moins des vibrations moléculaires donnant naissance à une bande d'absorption. Par conséquent, de la spécificité du spectre d'un composé découle la première application en tant que moyen d'identification purement empirique. Ainsi la détection des impuretés, additions, modifications de composition dues au vieillissement ou à une réaction chimique. Dans ce cas, le procédé d'analyse consiste à comparer l'échantillon à un échantillon témoin de même épaisseur et à enregistrer le spectre différentiel [69, 70, 71].

II.4.4. Mesures Courant-Tension :

Lorsqu'on met en contact un métal et un semi-conducteur, deux types de contact peuvent avoir lieu : le contact ohmique, et le contact dit de Schottky. Il y a contact ohmique lorsque le courant est proportionnel à la tension appliquée et sa caractéristique est une droite. Alors, la résistance du contact est négligeable devant celle de tout le volume du semi-conducteur. Le travail de sortie, qui par définition est l'énergie pour amener un électron au vide, correspond dans un semi-conducteur à son niveau de Fermi.

Suivant le dopage du semi-conducteur (p ou n), il faudra adapter la nature du métal en fonction de son travail de sortie pour se situer dans des conditions de contact ohmique. Pour les semi-conducteurs (SC) de type p, le niveau de Fermi étant proche de la bande de valence, un métal a grand travail de sortie sera préféré (généralement proche de 5 eV, cela peut être le cas pour l'ITO, l'or, ou l'oxyde de molybdène MoO_3). Après mise en contact des deux matériaux, les trous vont diffuser vers le semi-conducteur jusqu'à l'équilibre des niveaux de Fermi des deux matériaux. Ainsi, les niveaux électroniques du SC de type p vont baisser énergétiquement. Il y aura donc une courbure de bande à l'interface, mais la zone de courbure entre le métal et le SC est très courte du fait du bon transport des charges dans les matériaux.

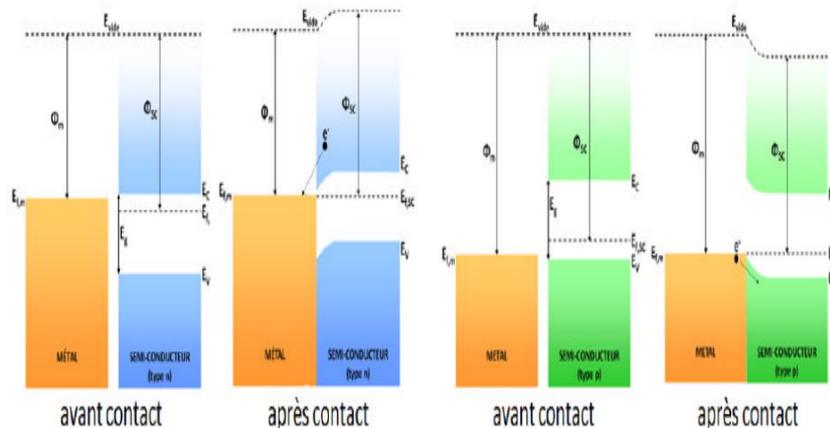


Figure III.6 : Schéma de la structure de bande d'un contact ohmique avec un semi-conducteur de type n (à gauche) et de type p (à droite).

Dans le cas d'un SC de type n, le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction, il faut donc un métal de plus petit travail de sortie (3-4 eV, c'est le cas pour l'aluminium, le magnésium, le calcium...) qui soit inférieur à celui du SC. Après mise en contact, les électrons vont se déplacer du métal vers le SC jusqu'à l'équilibre des niveaux de Fermi, produisant ainsi une élévation des niveaux électroniques des bandes du SC.

A l'inverse du contact ohmique, le contact Schottky a lieu si la résistance entre le métal et le SC est importante. Ce cas arrive lorsque le travail de sortie du métal est supérieur (inférieur) à celui du SC de type n (de type p). Lorsqu'un SC de type n est mis en contact avec un métal de travail de sortie plus élevé que le sien, il y a diffusion des électrons du niveau de Fermi vers le métal jusqu'à l'équilibre des niveaux de Fermi. A ce moment, les bandes de conduction et de valence du SC de type n auront baissé énergétiquement et il y aura une barrière de potentiel à l'interface. Cette barrière se caractérise sur une courbe I/V par un effet redresseur. Lors de cette baisse énergétique, comme le SC s'est appauvri en électrons, il est chargé positivement alors que le métal est chargé négativement. Il se crée alors à l'intérieur du semi-conducteur une zone de charge d'espace (W), caractérisée par la différence de densité électronique entre le métal et le SC et dont la largeur dépendra de cette différence. A ce moment, un champ électrique entre le métal et le SC apparaît, et se traduit par une barrière de potentiel opposée au mouvement des charges.

Dans le cas d'un SC de type p, l'effet inverse se produit, c'est-à-dire que ce sont les trous qui se déplacent du SC vers le métal.

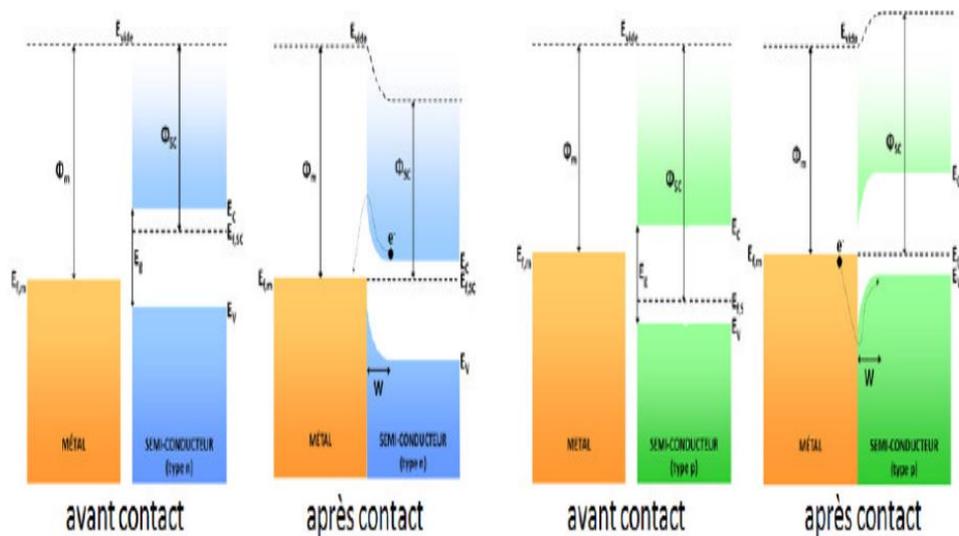


Figure III.7 : Schéma de la structure de bande d'un contact Schottky avec un semi-conducteur de type n (à gauche) et de type p (à droite). La barrière de potentiel pour que les électrons transitent à l'interface est représentée par une flèche discontinue.

III.4.5. Spectroscopie d'impédance complexe :

Les différents processus se déroulant à l'interface de l'électrode peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier.

Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable [72].

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L . La figure III.11 montre les schémas fréquemment utilisés [73] :

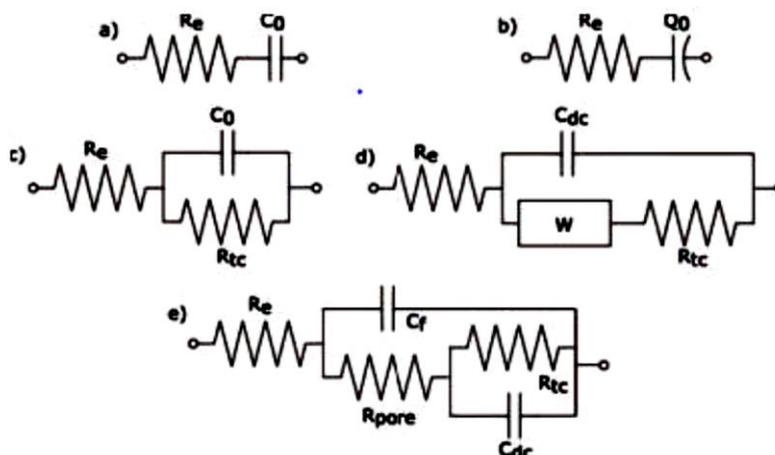


Figure III.8 : Schémas de circuits électriques équivalents.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_j(\omega)$ en ordonnée. Dans la représentation de Bode le module

de l'impédance $|Z|$ et le déphasage φ sont tracés en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats pour les hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

Partie II : Résultats et discussions

III.5. Analyse structurale :

Les analyses de la diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre d'une anticathode de cuivre ($I=30$ mA et $V=40$ KV). La radiation correspondante (K_{α}) est : $\lambda = 1.5418$ Å. Le balayage a été fait pas à pas, entre 10° et 70° .

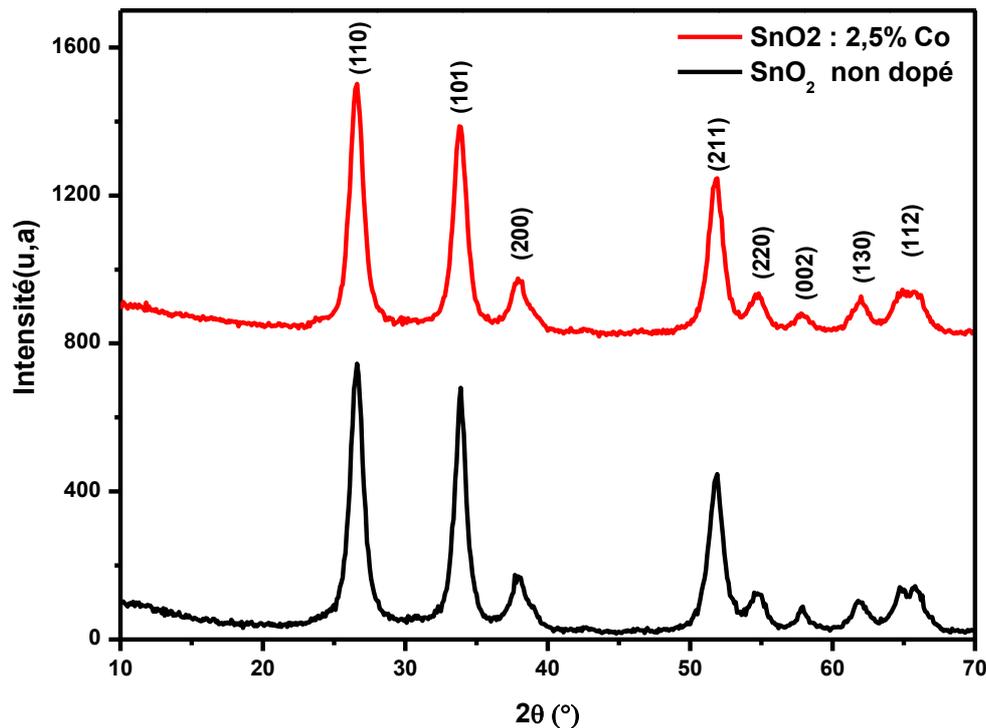


Figure III.9 : Spectres DRX des poudres d'oxyde d'étain SnO₂

La figure III.9, montre les spectres de diffraction RX des poudres dopées 0% et 2.5%Co respectivement. Les spectres présentent les pics caractéristiques de la phase rutile du dioxyde SnO₂ [74]. Les angles des réflexions de Bragg observées ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.2). Les raies ainsi indexées sont caractéristiques de la maille tétragonale dont la distance interréticulaire est donnée par la formule suivante [75] :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

SnO ₂ non dopé			SnO ₂ :2.5%Co		
2θ(°)	d (Å)	Plans (h k l)	2θ(°)	d (Å)	Plans (h k l)
26.54	3.355	110	26.63	3.3452	110
33.78	2.65	101	33.89	2.6432	101
37.65	2.3870	200	37.95	2.3689	200
51.73	1.7658	211	51.75	1.7652	211
54.61	1.6793	220	55.01	1.6678	220
57.82	1.5935	002	57.99	1.5891	002
61.77	1.50	130	64.82	1.4373	130
64.73	1.43	112	65.32	1.4273	112

Tableau III.2 : Les angles des réflexions de Bragg et les plans (hkl) correspondants.

- **Calcul de la taille des cristallites :**

La taille des grains est donnée par la formule de Debye Scherer [76], tel que :

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \dots(\text{III.4})$$

Où : λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (λ -CuK α =1.5418 Å).

β : La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM).

θ : L'angle de diffraction.

AN : Au pic le plus intense, on a :

$$\theta = 13.31^\circ \quad \text{et} \quad \beta = 1.14393^\circ = 0.01995 \text{ rd}$$

Alors la taille des grains est :

$$D = \frac{0.9 \cdot 1.5418}{0.019760 \cdot \cos(13.29^\circ)} = 72.15 \text{ \AA}$$

Echantillon	θ (rd)	d (Å)	Plans (hkl)	β_{FWHM} (rd)	D (nm)	a=b(Å)	c(Å)
SnO ₂ non dopé	0.23193	3.355	110	0.019760	7.215	4.7447	3.1994
SnO ₂ : 2.5%Co	0.23178	4.1352	011	0.020127	7.083	4.7308	3.1870

Tableau III.3 : Les tailles des cristallites et les paramètres de la maille cristallographique.

Les paramètres de la maille cristalllographique peuvent être calculés à partir des formules suivantes :

$$\begin{cases} a = \sqrt{2}d_{110} \\ c = \frac{a d_{101}}{\sqrt{a^2 - d_{101}^2}} \end{cases},$$

Ces résultats sont en accord avec les valeurs citées dans la littérature ($a=b=4.74 \text{ \AA}$ et $c=3.19 \text{ \AA}$). De plus, on remarque que la taille des cristallites a diminuée sous l'effet du dopage par le cobalt. En effet, le rayon ionique du cobalt (135 pm) est plus petit que le rayon ionique de l'étain (145 pm). La substitution des ions Sn^{+4} par les ions Co^{+2} entraîne une diminution des paramètres de la maille cristalllographique et cause la diminution de la taille des grains.

III.6. Analyse par la spectroscopie FTIR :

Les mesures de transmission FTIR ont été effectuées dans la gamme $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant un spectrophotomètre de marque Shimadzu – FTIR-8400. La figure III.10. Montre les spectres de transmission infrarouge des échantillons d'oxyde d'étain non dopé et dopé 2.5%, 10% Cobalt.

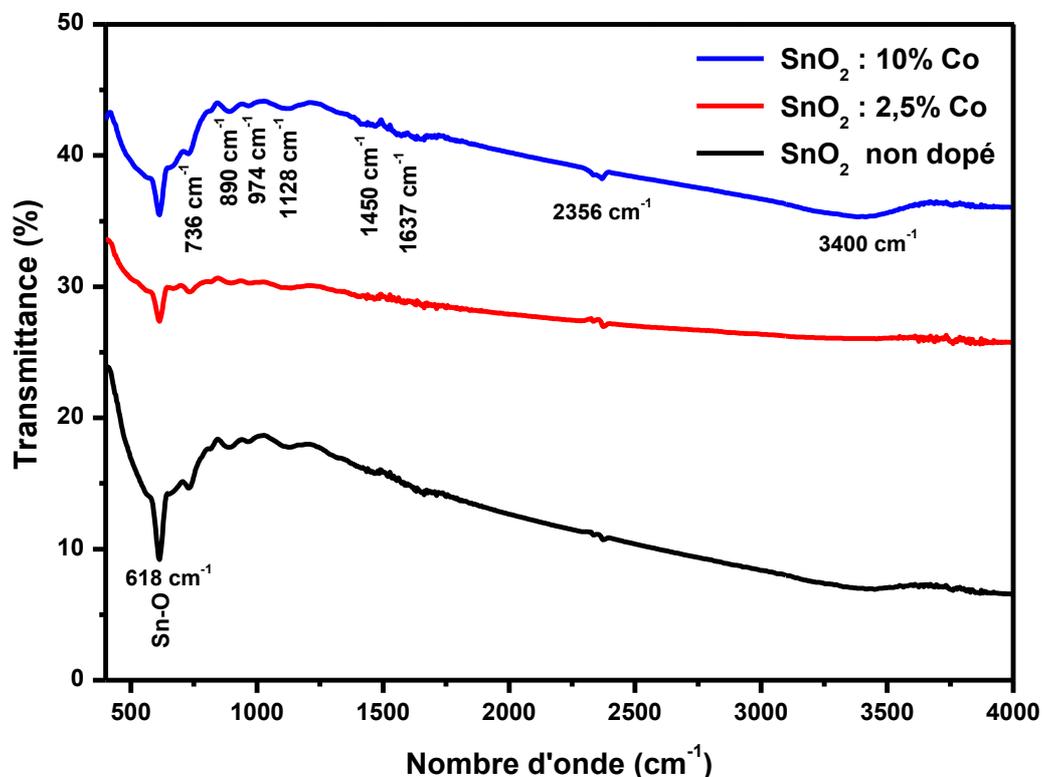


Figure III.10 : Les spectres de transmission FTIR des films d'oxyde d'étain dopé cobalt.

- La bande autour de 618 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration stretching de la liaison Sn-O [76]. L'effet du dopant se manifeste par le l'élargissement de cette bande suite à l'insertion des ions Co^{+2} dans la maille SnO_2 . La contribution des groupements Sn-O-Co dans la vibration de la structure, en augmentant la concentration du dopant, se traduit par le développement d'un pic d'absorption. (au-dessous de 618 cm^{-1}).
- Le pic d'absorption à 736 cm^{-1} est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Sn-O-Sn [77].
- La bande de déformation de la liaison C-O peut être observée à 1128 cm^{-1} . Ces liaisons sont dues au solvant impliqué dans la synthèse.
- La contribution des groupements Sn-OH sont observés autours de 974 et 2356 cm^{-1} . L'origine de ces liaisons est due au solvant impliqué dans le protocole d'élaboration.
- Les bandes autours de 3400 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} sont attribuées aux molécules H_2O adsorbés.

III.7. Analyse par spectroscopie UV-Visible :

L'oxyde d'étain présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques en optoélectronique. La présente étude porte essentiellement sur l'effet du dopage par le cobalt sur les propriétés optiques des films déposés sur des substrats de verre pyrex.

Les mesures de transmission en fonction de la longueur d'onde λ ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1100 nm.

III.7. 1. Spectres de transmission :

La transmission optique dans le domaine spectral UV-Visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible. La transmittance T étant définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. Les courbes $T(\lambda)$ ainsi obtenues sont appelées spectres de transmittance.

Une région de haute transparence pour l'ensemble des films a été observée pour une large gamme de longueur d'onde allant de 400 à 1100 nm, la valeur de la transmittance est de l'ordre de 85 à 95% suivant le type d'échantillon.

III.7. 2. Détermination du gap optique :

La transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction est utilisée pour déterminer la largeur de la bande interdite. Le spectre d'excitation dans l'UV-visible permet de déterminer ce que nous appelons gap optique. La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de déterminer la nature de la transition électronique dans les semi-conducteurs polycristallins, en utilisant la représentation de Tauc :

$$(\alpha \cdot hv) = A \cdot (hv - E_g)^n$$

Avec : **A** est une constante $\alpha = \frac{1}{d} * \ln\left(\frac{1-R}{T}\right)$, **R** et **T** étant la réflectivité et la transmittance de l'échantillon respectivement. L'indice **n** prend la valeur **1/2** pour une transition direct et **2** pour une transition indirecte. Dans la région de haute transparence, la réflectivité de l'échantillon peut être négligée ($R = 0$). L'extrapolation de la partie linéaire du tracé de Tauc $(\alpha \cdot hv)^{1/n}$ Vs. hv vers l'axe des énergies donne la largeur de la bande interdite (E_g ou gap) pour $(\alpha \cdot hv)^{1/n} = 0$.

On note que le calcul du gap fait intervenir l'épaisseur du film. Des mesures en utilisant un profilomètre ou des observations MEB en profil permet de déterminer cette épaisseur. Cependant, il est possible d'estimer en une bonne approximation cette dernière à partir des spectres de transmittance s'ils présentent des ondulations.

La figure III.11 montre le spectre de transmission d'un film multicouche d'oxyde d'étain dopé 2.5% en cobalt. L'échantillon a été recuit (05) fois à 500°C pendant 15 min. Le traitement thermique permet la densification du film et une bonne cristallinité. Lorsque l'épaisseur du matériau est assez réduite, c.-à-d. de l'ordre de la longueur d'onde UV-Vis, la propagation de la radiation peut subir des réflexions multiples entre les deux faces du matériau. Ce qui donne des ondulations dans le spectre de la transmittance. L'épaisseur peut être déterminée en utilisant la relation suivante :

$$e = \frac{\lambda_{max} \cdot \lambda_{min}}{2n \cdot (\lambda_{max} - \lambda_{min})}$$

Où : n est l'indice de réfraction et λ_{max} , λ_{min} les longueurs d'ondes aux deux pics consécutifs.

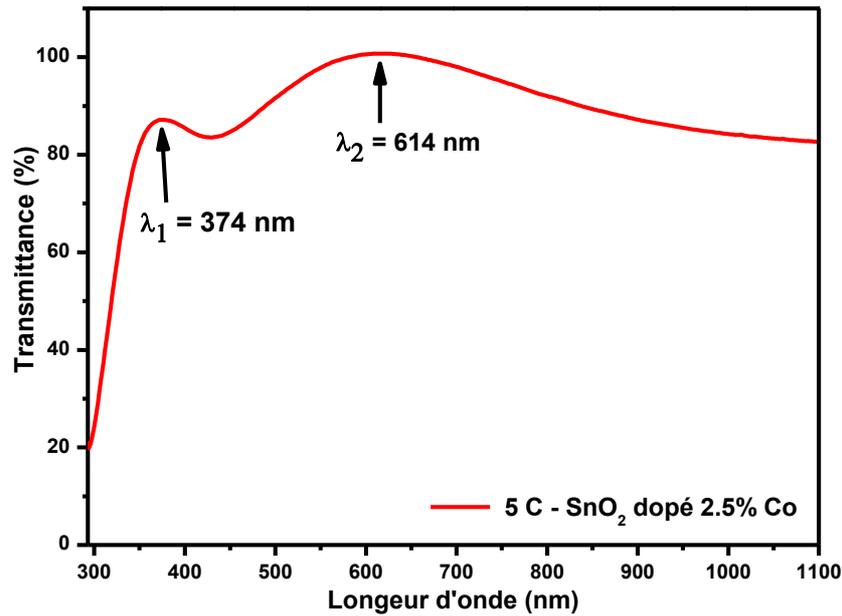


Figure III.11 : Spectre de transmittance du film SnO₂ : 2.5% Co.

AN: $\lambda_{min} = 374$ nm, $\lambda_{max} = 614$ nm. L'indice de réfraction : $n = 2.3$

$$e = \frac{614 \cdot 374}{2 \cdot (2.3) \cdot (614 - 374)} = 208 \text{ nm}$$

Par ailleurs, les spectres de transmittance des films que nous avons déposés ne présentent pas des ondulations dans le visible, ce que ne permet pas de déterminer les épaisseurs. Pour estimer les gaps de nos films nous avons utilisé une autre méthode dans laquelle on ne tiens pas compte de l'épaisseur.

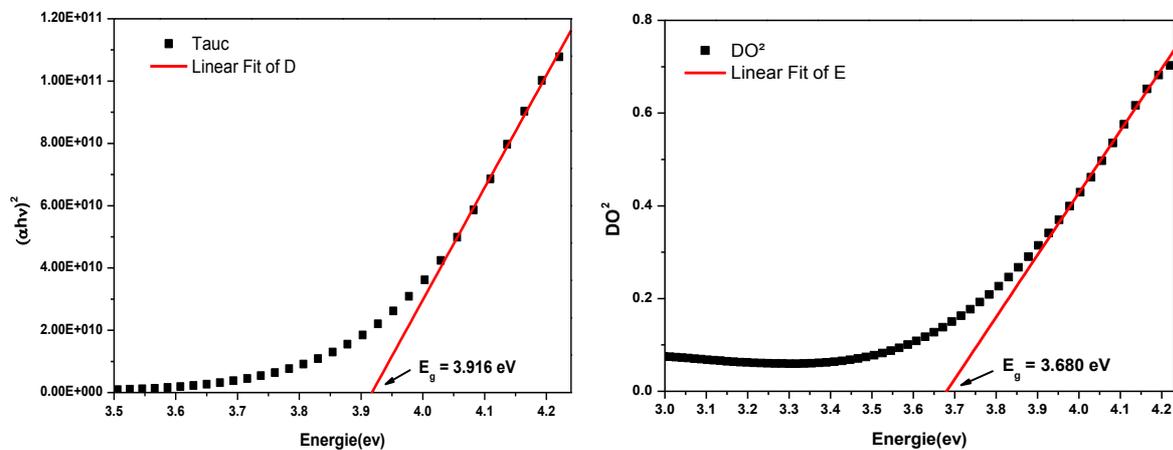


Figure III.12 : Tracé de Tauc et de la densité optique carrée.

La densité optique carrée (DO)² est définie comme étant le **log (100/T%)**. Elle est proportionnelle au coefficient d'absorption. Alors, si on porte sur un graphe (DO)² Vs. hv, on obtient un tracé similaire au tracé de Tauc, dont l'extrapolation de la partie linéaire permet aussi de déterminer le gap optique. La figure III.12 présente les tracés obtenus par les deux méthodes utilisées pour déterminer le gap optique de nos échantillons.

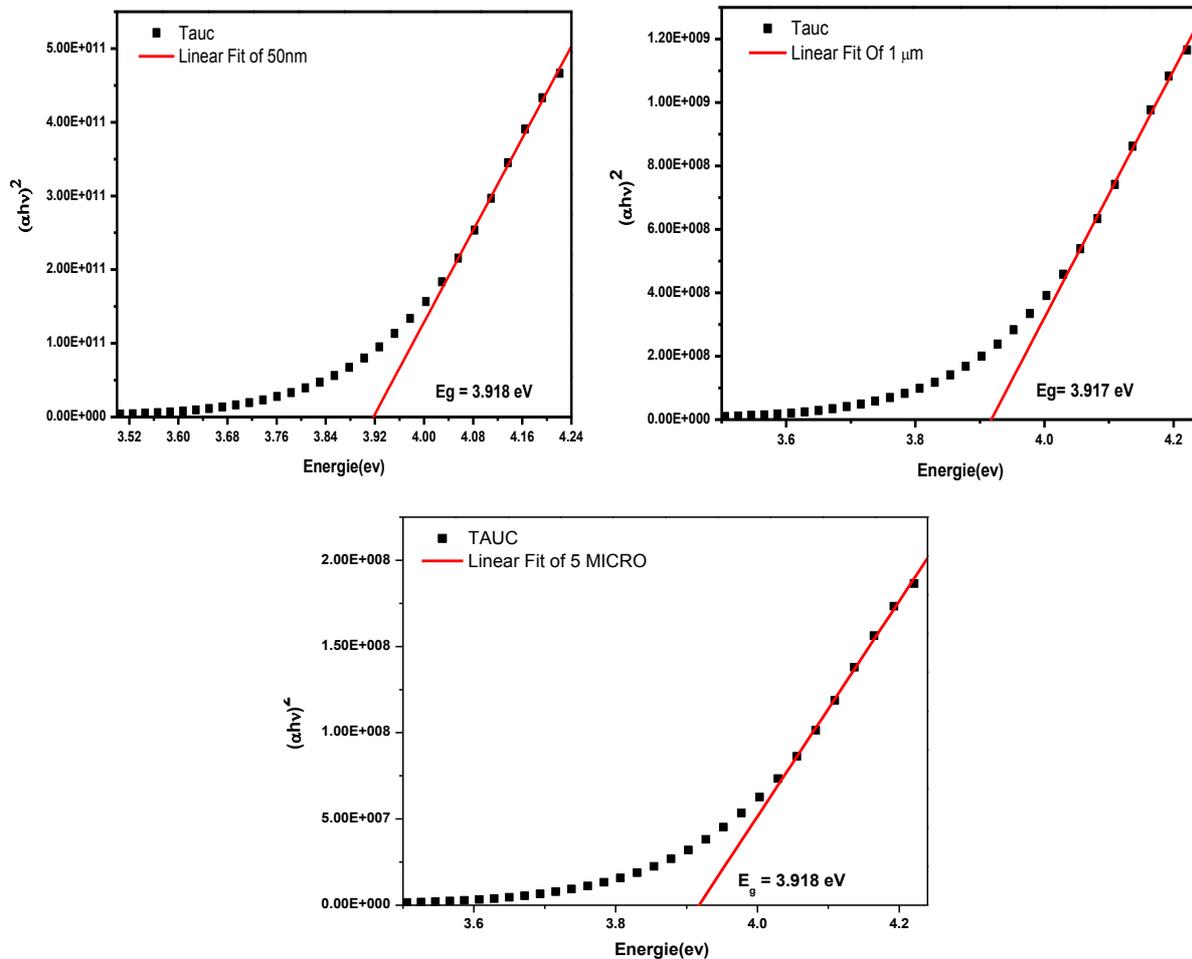


Figure III.13 : Tracés de Tauc pour différentes valeurs de l'épaisseur.

L'erreur relative sur la valeur du gap optique est : $\Delta E_g = 6.02\%$. La variation du gap dans les échantillons dopés par rapport à l'échantillon non dopé est du même ordre. C'est-à-dire : en qq meV ! On présente sur les figures suivantes des calculs du gap pour le même échantillon (5C SnO₂ dopé 2.5%Co) en considérant trois épaisseurs différentes : 50 nm, 1 μm et 2 μm. Le tableau III.4 résume les valeurs de l'erreur relative commise dans le calcul du gap optique. On remarque que l'erreur relative est inférieure à 0.5% si on tient compte que les films déposés par les paramètres de dépôt que nous avons utilisé sont de l'ordre de 1 micromètre. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé dans la suite de cette étude pour déterminer les valeurs du gap optique de nos échantillons.

SnO ₂ : 2.5%Co	Erreur relative
Gap optique	3.916 eV
DO ²	6.02 %
e = 50 nm	0.05 %.
e = 1 μm	0.02 %
e = 5 μm	0.05 %

Tableau III. 4 : Valeurs de l'erreur relative commise dans le calcul du gap optique.

III.7. 3. Effet du nombre de couches :

Les Figures III.16, montre les spectres de transmission des films multicouches d'oxyde d'étain SnO₂ en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 200 à 1100 nm. Les spectres représentent les films élaborés à partir des deux solutions de concentrations : C₁ = 0.2 mol/l, C₂ = 0.5 mol/l, en faisant plusieurs trempages dans la solution : trempage-tirage-séchage à 100°C en **n** fois (nombre de couches) et ensuite un recuit thermique à 500°C pendant 15 min. L'épaisseur de la couche déposée dépend de la viscosité de la solution (voir chapitre I). Cette dernière croit en fonction de la concentration de la solution.

Dans le domaine du visible, les films ainsi déposés présentent une bonne transmission qui varie entre 80% et 95%. On constate que la transmission diminue quand le nombre de couches augmente ce qui indique que l'épaisseur des films est légèrement supérieure par rapport celle de l'échantillon (1C). L'atténuation de la radiation suit une loi exponentielle qui varie en fonction du trajet optique selon la loi de Lambert. La transmission des films préparés avec une concentration élevée, est relativement inférieure ce qui confirme que ces échantillons sont déposés avec des épaisseurs différentes suite à l'effet de la concentration de la solution.

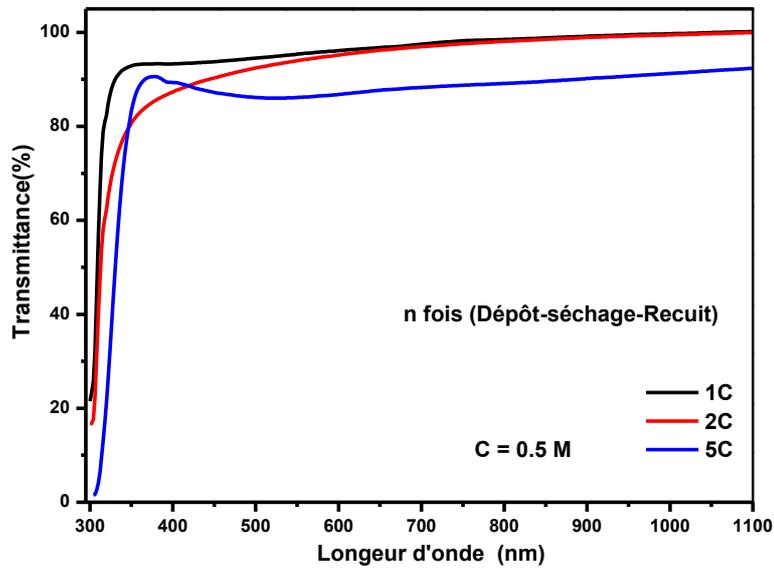
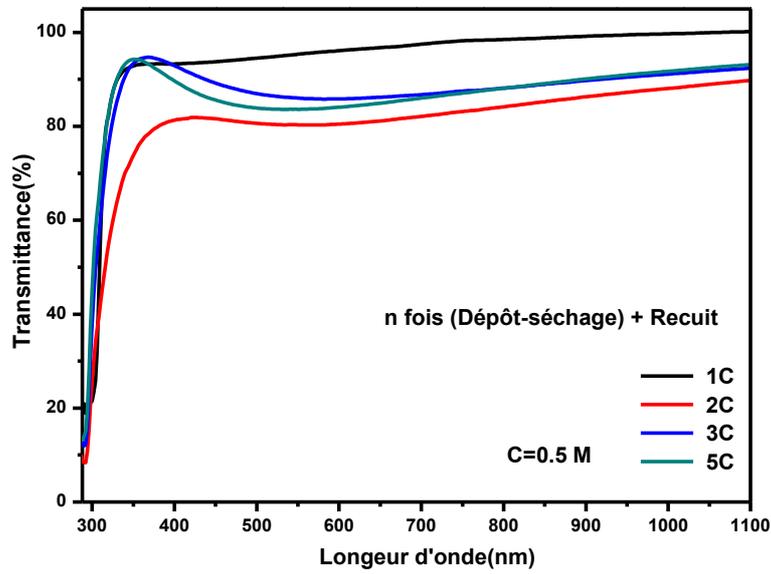
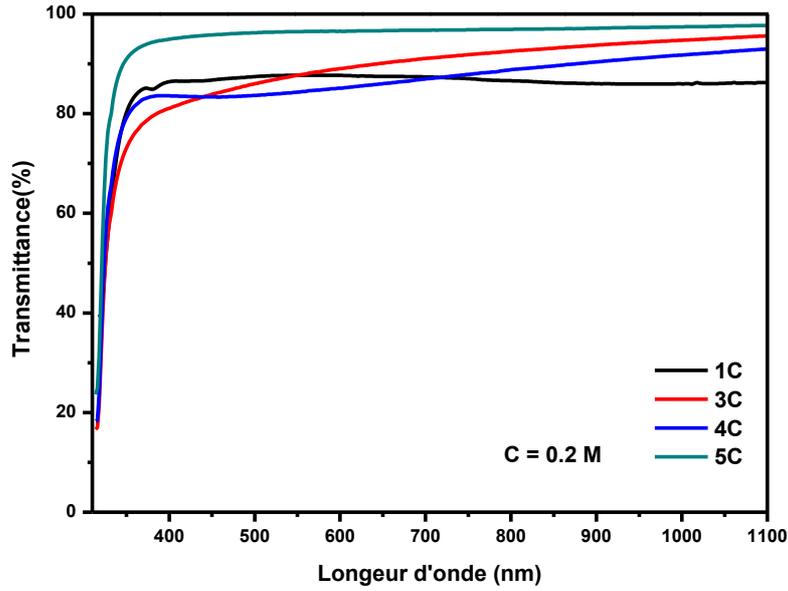


Figure III.14 : Spectres de transmission des films multicouches non dopés

Tous les échantillons présentent une bonne transparence dans le visible. Cependant, quelques échantillons semblent avoir présenté une ondulation due au phénomène d'interférence lors de la propagation de l'onde dans le film.

Dans le domaine de l'ultraviolet, les films présentent une forte absorption, ce qui correspond à une diminution de la transmission. Cette absorption est due à la transition électronique inter-bandes. On remarque que l'absorption est d'autant plus importante dans les films préparés avec une concentration élevée et varie en fonction du nombre de couches. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique du film en se basant sur la relation de Tauc. Le tableau III.5. Résume les valeurs des gaps optiques calculés en utilisant la représentation de Tauc.

SnO ₂ non dopé	1C	2C	3C	4C	5C
C = 0.2 M	3.747 eV	/	3.840 eV	3.847 eV	3.855 eV
C = 0.5 M (Dépôt-séchage) + Recuit	4.00 eV	4.170 eV	4.135 eV	/	4.151 eV
C = 0.5 M Dépôt-séchage-Recuit	4.00 eV	3.981 eV	/	/	3.863 eV

Tableau III.5 : Les valeurs du gap optique des films multicouches non dopé.

Les valeurs du gap optique varient de 3.747- 3.855 eV pour les films (0.2M) et entre 3.863 -4.151 eV pour les films (0.5M). Ces valeurs sont supérieures à la valeur du monocristal SnO₂ dans lequel le gap est 3.6 eV, ce qui est principalement due à la nature polycristalline de nos échantillons et au confinement quantique suite à la réduction de la taille des cristallites.

Pour les films multicouches préparés avec des recuits multiples selon la séquence suivante : **n** fois (Dépôt-séchage-Recuit) où **n** est le nombre de couches. Le gap optique diminue en fonction du nombre de couches. En effet, la variation du gap dans un matériau nanocristallin est décrite par la relation de Brus dans laquelle le gap est donné par :

$$E_g = E_{g(\text{bulk})} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon_r R} + \dots$$

Où : E_g est le gap du matériau nanocristallin, $E_g(\text{bulk})$ le gap du matériau monocristallin, R est le diamètre du nano-cristal, ξ est la constante diélectrique relative de l'oxyde d'étain ($\xi = 13.5$). On conclue que le gap augmente lorsque la taille des cristallites est réduite.

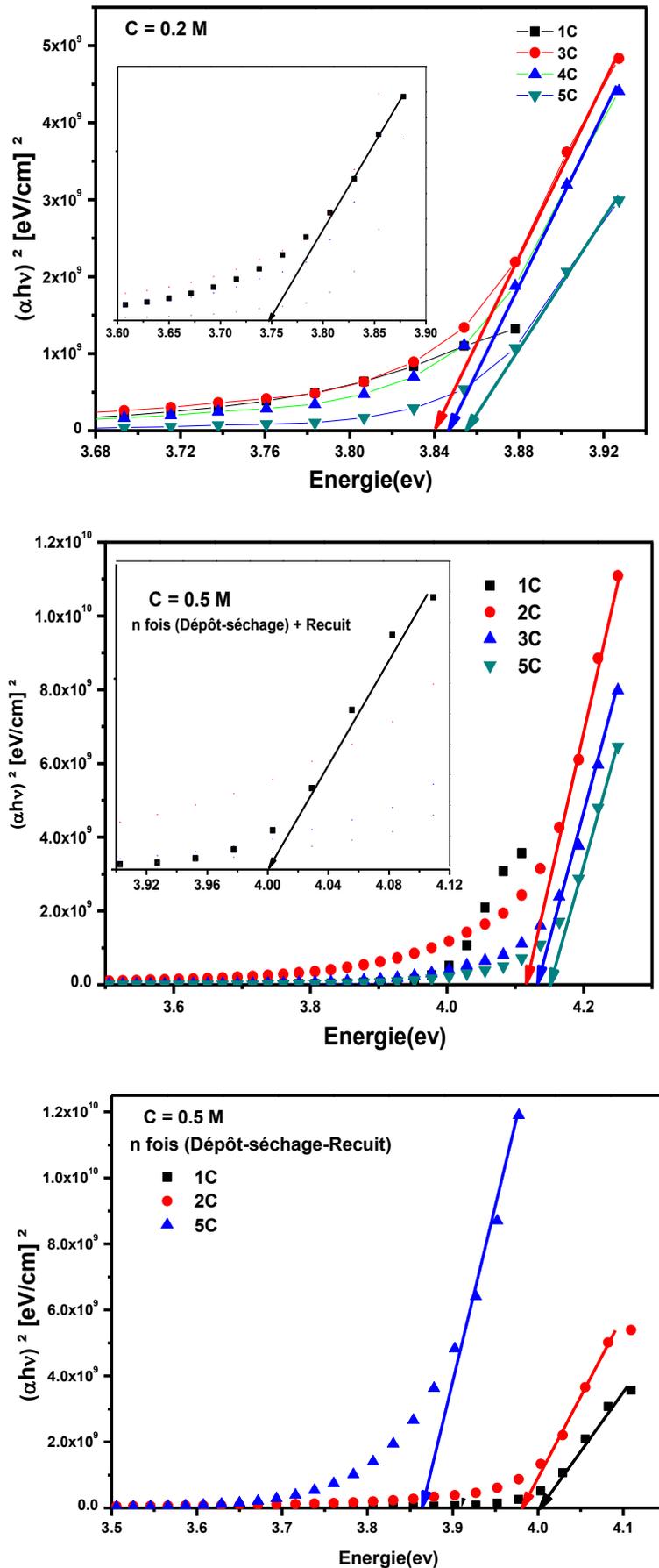


Figure III.15 : Représentation de Tauc des films multicouches non dopés.

La diminution, 4.00 – 3.863 eV, observée dans les films ($C = 0.5M$) préparés avec des recuits multiples est due à une augmentation dans la taille des cristallites lorsque l'épaisseur du film déposé croît en augmentant le nombre de couches.

Par ailleurs, la variation observée en fonction du nombre de couches est probablement due à une dégénérescence dans les échantillons ainsi préparés. La plupart des oxydes métalliques élaborés sous forme de films minces sont des semi-conducteurs dégénérés de type n. Ceci est dû à une grande concentration de porteurs de charges (défauts et lacunes d'oxygènes). Cela d'explique l'augmentation de l'énergie du gap observée dans nos échantillons. Le gap dans ces matériaux varie linéairement en fonction de la concentration ($n^{2/3}$), selon la loi de Burstein–Moss :

$$E_g = \text{cte. } n^{2/3}$$

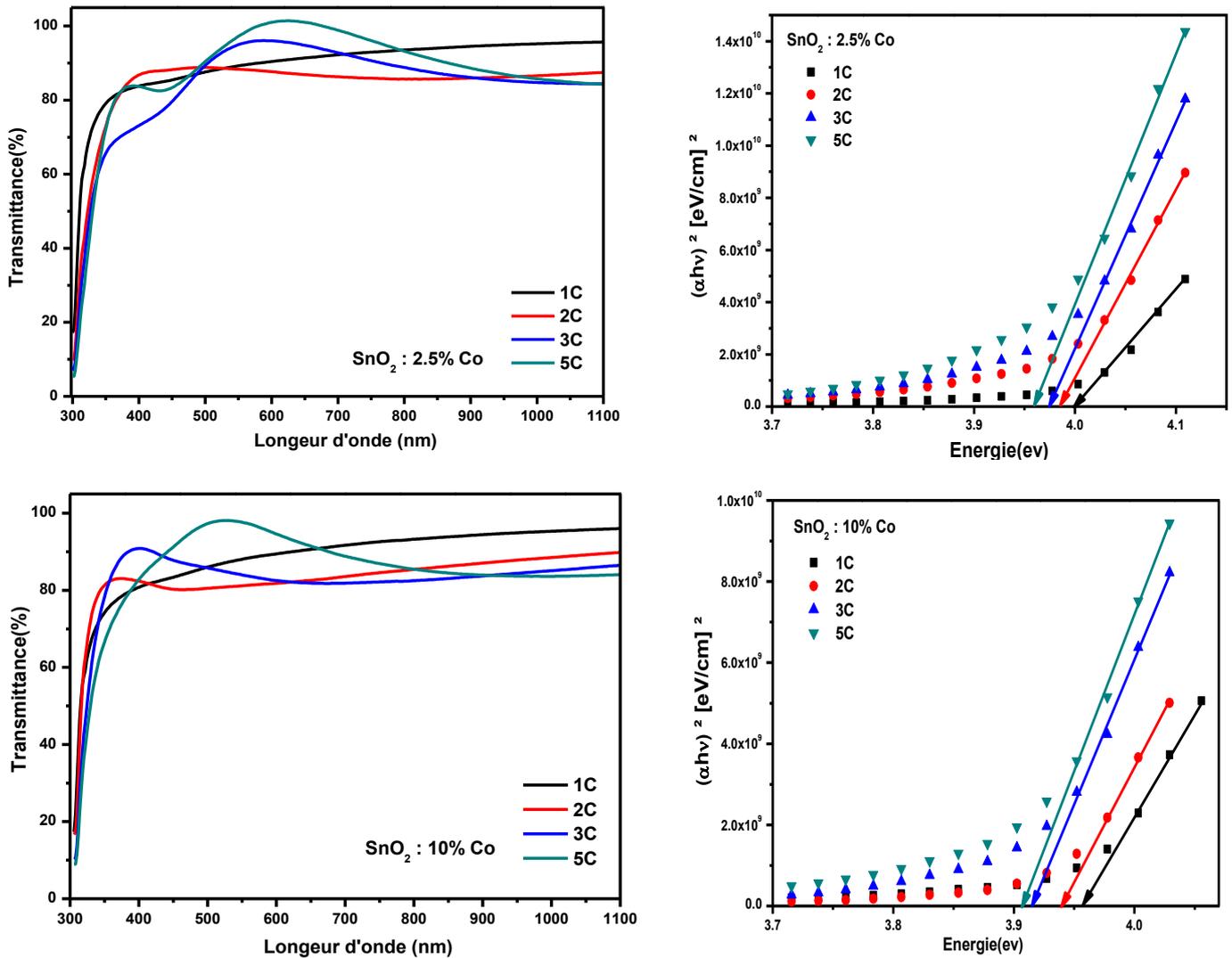
III.7. 4. Effet du dopage

La Figures III.18, présente les spectres de transmission des films multicouches d'oxyde d'étain SnO_2 dopé cobalt en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 200 à 1100 nm. Les échantillons ont été préparés en utilisant une concentration $C = 0.5 M$ avec la séquence : n fois (Dépôt-séchage-Recuit) où n est le nombre de couches.

Nous remarquons que les films dopé cobalt présentent une bonne transmission dans le visible qui varie selon le nombre de couches 80% - 90%. Les spectres présentent des ondulations dans le visible. Ce phénomène est dû à une bonne cristallinité dans le film et une réduction de l'épaisseur sous l'effet des recuits multiples. Le tableau III.6, résume les valeurs des gaps optiques des films multicouches d'oxyde d'étain dopé cobalt.

Nombre de couches	Gap optique (eV)	
	SnO_2 dopé 2.5% Co	SnO_2 dopé 10% Co
1C	3.990	3.957
2C	3.985	3.940
3C	3.975	3.915
5C	3.959	3.908

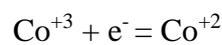
Tableau III.6 : Les valeurs du gap optique des films multicouches dopé Co.



Figures III.16 : Spectres de transmission et les tracés de Tauc des films multicouches d'oxyde d'étain SnO₂ dopé cobalt (2.5% et 10%)

La Figure III.19, donne la variation du gap optique des films d'oxyde d'étain dopé cobalt en fonction du nombre de couches.

D'après l'allure de ces spectres, on constate que le gap optique des films diminue avec l'augmentation du taux de dopage. Cela est dû essentiellement aux distorsions provoquées dans le réseau suite à la substitution des ions Sn⁺⁴ par les ions Co⁺³. Le cobalt est un dopant de type p, il agit comme un piège d'électrons tel que :



Certains auteurs ont reportés une hybridation entre les orbitales des deux ions de nature déférente, ce qui résulte en diminution dans l'énergie de gap.

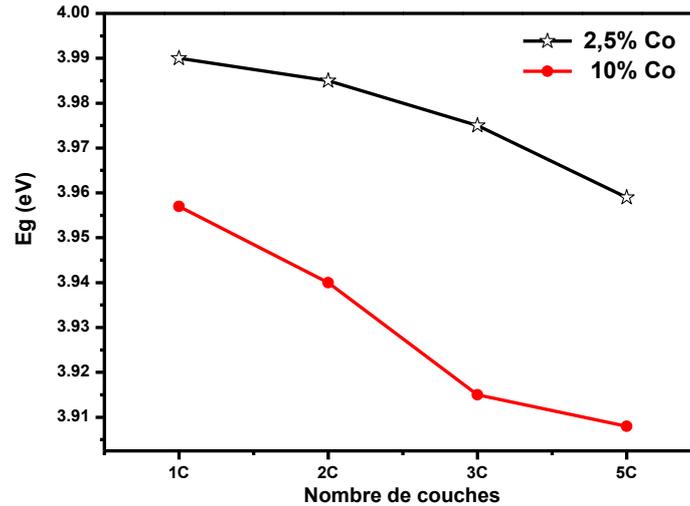


Figure III.17 : La variation du gap optique des films d'oxyde d'étain dopé cobalt.

La diminution du gap observée en fonction du nombre de couche indique une diminution dans la concentration des porteurs de charges dans le film. Le décalage dans le seuil d'absorption est, exprimée selon Burstein–Moss par la relation suivante :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{2/3}$$

Où h , m^* et n sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres. Cette relation montre que la variation du gap est due principalement à la concentration des électrons libres.

III.8. Analyse par la spectroscopie IC :

III.8. 1. Effet du nombre de couches :

La figure III.20, est la représentation de Nyquist des films multicouches d'oxyde d'étain non dopé dont la fréquence a été variée entre 75 KHz à 1 MHz sous une température ambiante.

Les courbes I-V montrent que les contacts électriques que nous avons préparés sont des contacts ohmiques. La pente de chaque droite est inversement proportionnelle à la résistance du film mesurée. On remarque que la résistance des films diminue lorsqu'on augmente le nombre de couches. Cette variation dépend de l'épaisseur du film, ce qui explique la conductivité relativement élevée dans les échantillons 0.5M. En revanche, les films 0.2M présente un caractère plus résistif ($I = 10^{-10}$ A).

Deux mécanismes de conduction sont présent en même temps, la conduction à travers les grains et la conduction à travers les joints de grains. Les diagrammes sont modulés en utilisant

un circuit RC en parallèle. On remarque la dispersion dans les films 0.2M correspond à un demi-cercle distordu vers le haut, ce qui nous permet de dire que l'effet capacitif due à l'accumulation des charges sur les joints de grains est très important.

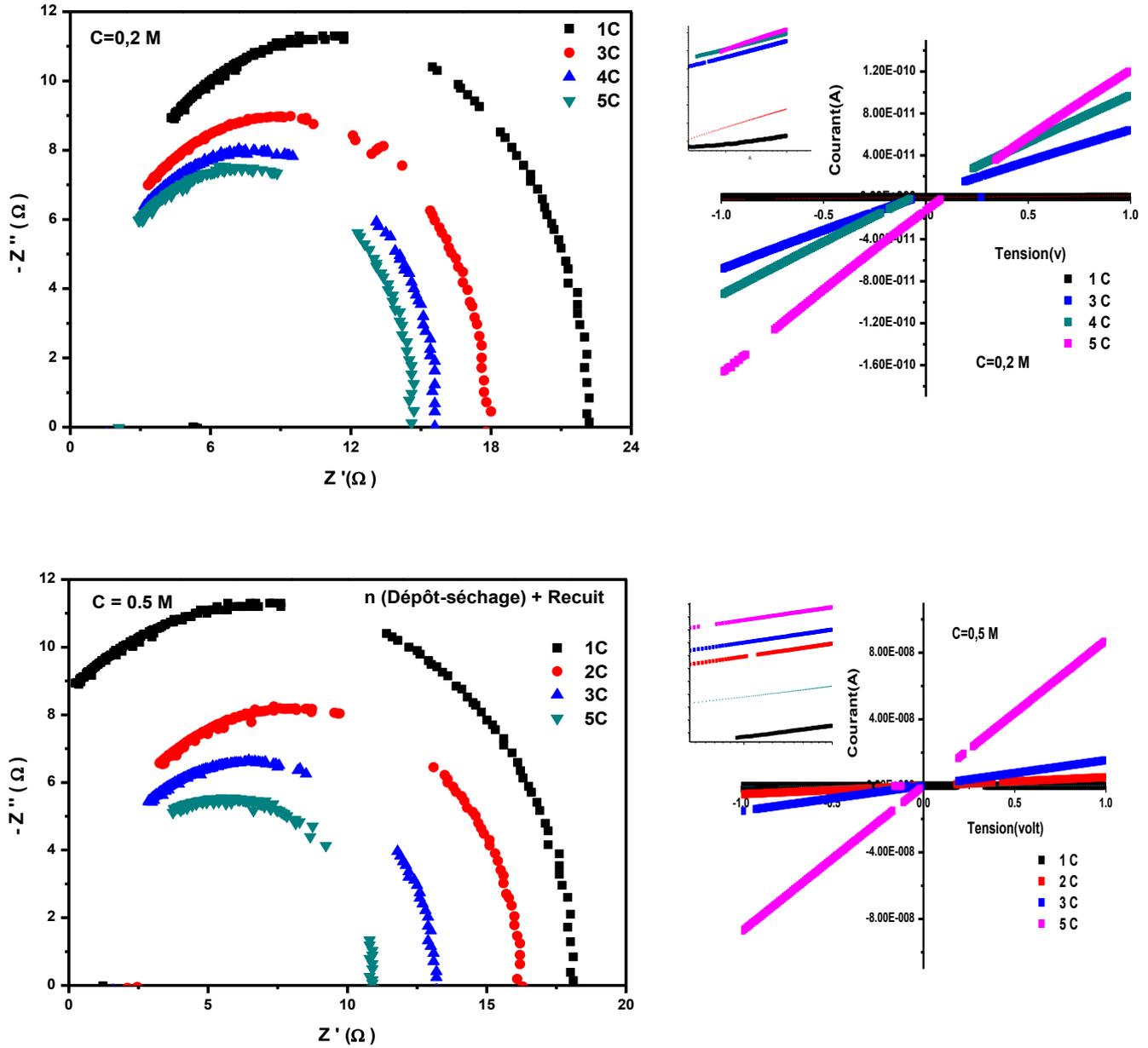


Figure III. 18 : Spectres d'impédance complexe et courbes I-V des films multicouches d'oxyde d'étain non dopé.

Ce phénomène est souvent reporté dans la littérature comme étant due à une capacité géométrique (pores) dans le film. Cependant, les films 0.5M correspondent à des demi-cercles dont l'équation ci-dessous nous permet de déduire la valeur de la capacité des joints de grains de la couche d'oxyde à partir des tracés de Nyquist :

$$C_P = \frac{1}{2\pi f_c R_p}$$

Où : f_c est la fréquence au maximum du demi-cercle observé. La figure III. Est caractéristique d'un circuit ($R_p C_p$) parallèle. Le tableau III.21. Représente les paramètres déterminés à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist pour les films multicouches préparés en utilisant deux concentrations $C_1 = 0.2 \text{ mol/l}$ et $C_2 = 0.5 \text{ mol/l}$.

Echantillon	Nombre de couches	f_{gb} (KHz)	R_{gb} (Ω)	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C (nF)
SnO ₂ non dopé C= 0.2M	1C	135	22.2			
	2C	135	17.8			
	3C	135	15.6			
	5C	135	14.6			
SnO ₂ non dopé C= 0.5M	1C	135	18.11	475	8.14	65.13
	2C	145	16.1	460	9.04	68.209
	3C	170	13.2	555	6.46	70.96
	5C	235	10.9	665	5.32	62.16

Tableau. III. 7 : Valeurs de f_c , R_{gb} et C en fonction du nombre de couches.

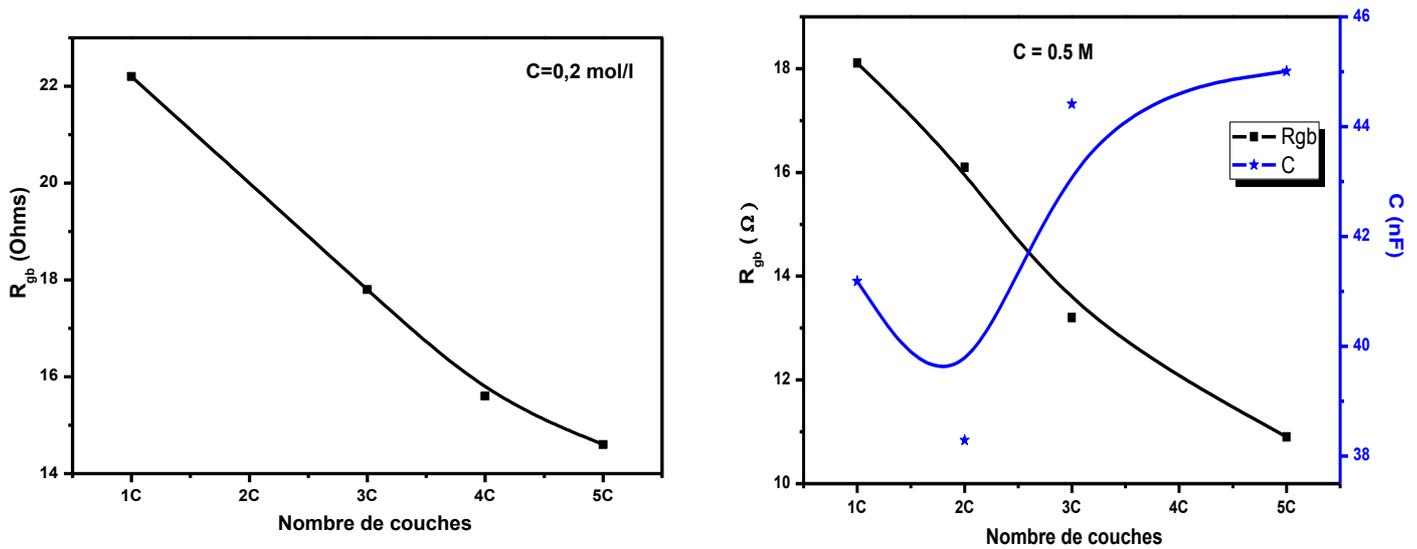


Figure III. 19 : Variation R_{gb} et C en fonction du nombre de couches.

Les résultats montrent que la résistance des joints de grains diminue lorsqu'on augmente le nombre de couches quel que soit la concentration de la solution de départ. Cette variation est due en une partie à l'épaisseur des films qui croît lorsqu'on augmente le nombre de couches. La variation de la capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène à l'interface des joints de grains. La concentration des porteurs de charges augmente ce qui réduit la résistivité des joints de grains.

Afin de confirmer notre hypothèse sur l'effet des défauts sur la conduction électrique des films multicouches nous avons déposé des échantillons selon la séquence suivante : n fois (Dépôt-séchage-Recuit) où n est le nombre de couches. La figure III.20. Est la représentation de Nyquist des films multicouches d'oxyde d'étain non dopé dont la fréquence a été variée entre 75 KHz à 1 MHz. Les courbes I-V montrent que les contacts électriques que nous avons préparés sont des contacts ohmiques. D'après ces résultats, on constate aussi que lorsqu'on augmente le nombre de couches, la conduction électrique augmente. Le courant électrique mesuré est de l'ordre de 10^{-7} A au lieu de 10^{-8} A dans les films multicouches préparés sans recuit thermique.

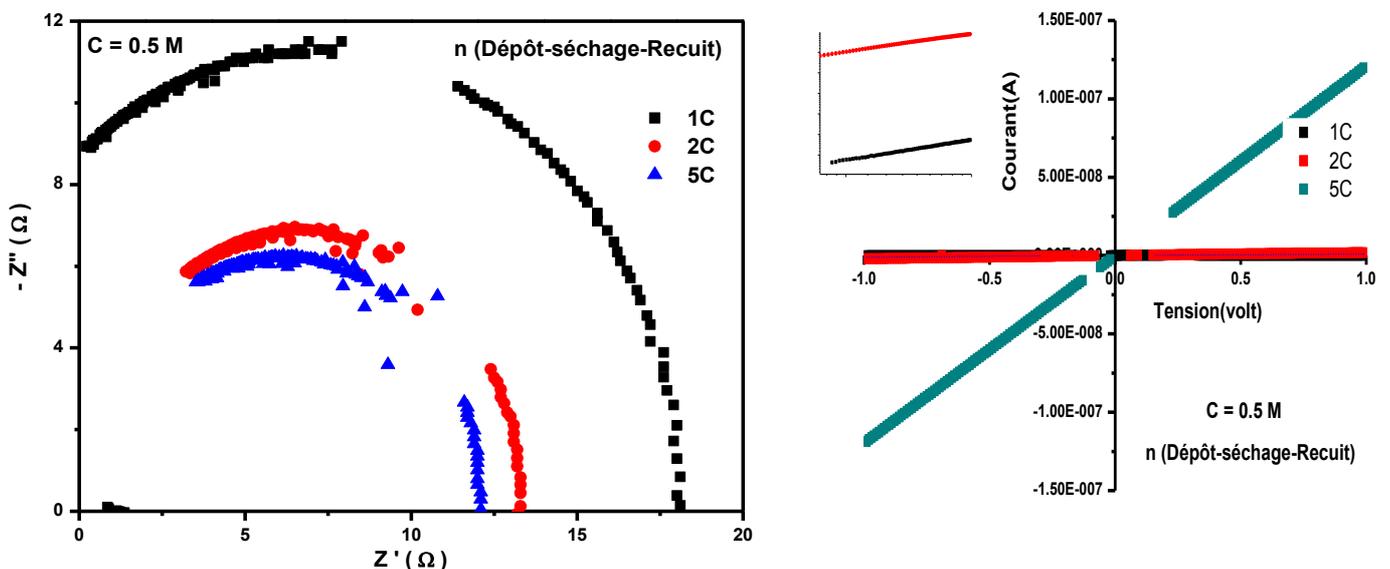


Figure III. 20 : Représentation de Nyquist des films multicouches d'oxyde d'étain non dopé.

Les tracés de Nyquist correspondent à des demi-cercles, par conséquent le circuit équivalent des échantillons est un circuit RC en parallèle. Pour cela, on peut dire que le type de circuit n'est pas influencé par le nombre de couches. Le tableau III.8. Représente les paramètres déterminés à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist.

SnO ₂ non dopé C= 0.5 M n (Dépôt-séchage-Recuit)	f_{gb} (KHz)	R_{gb} (Ω)	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C (nF)
1C	135	18.11	475	8.14	65.13
2C	190	13.3	555	7.23	63.01
5C	215	12.1	640	6.33	61.21

Tableau. III. 8 : Valeurs de f_c , R_{gb} et C en fonction du nombre de couches.

La figure III.23. Donne l'évolution de la résistance R_{gb} et la capacité C en fonction du nombre de couches. Nous remarquons que la résistance et la capacité diminuent d'environ 30% et 5% respectivement, en augmentant le nombre de couches. L'interprétation de ces résultats est similaire à celle des films multicouches préparés sans recuit thermique. Par ailleurs, la variation de la capacité correspond à une bonne cristallinité dans le film sous l'effet des recuits multiples. Cela permet d'avoir un film plus dense et bien cristallisé tout en réduisant la concentration des défauts d'interfaces sur la surface des grains.

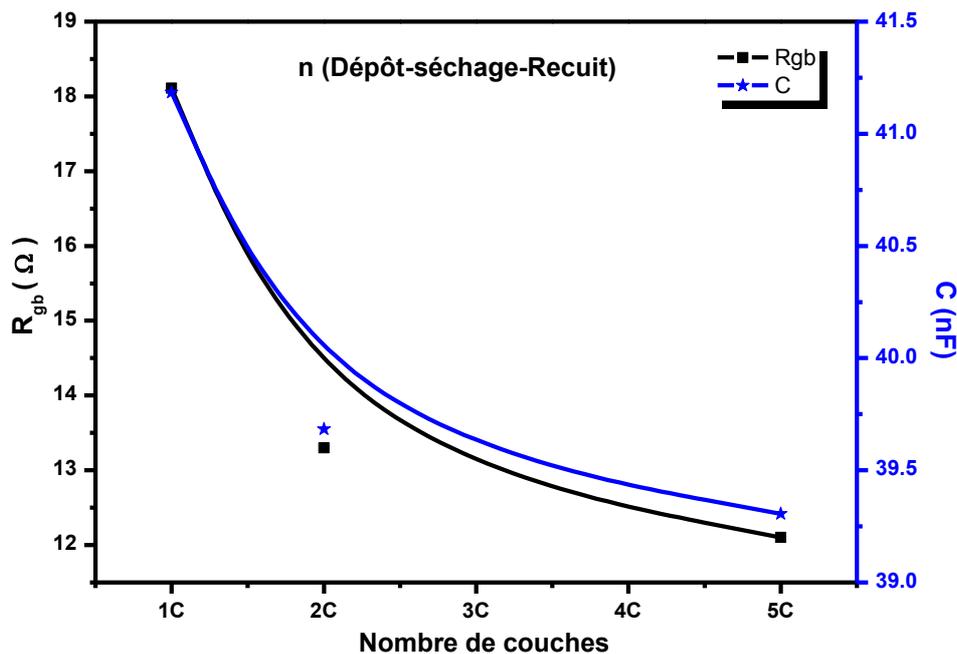


Figure : 21 : Variation de la résistance et de la capacité des films multicouches d'oxyde d'étain non dopé.

Pour étudier l'effet du dopage par le cobalt sur les propriétés des films d'oxyde d'étain, nous avons choisi cette méthode pour préparer des films multicouches d'oxyde d'étain dopés.

III.8. 2. Effet du dopage :

La figure III.22. Est la représentation de Nyquist des films multicouches d'oxyde d'étain dopés dont la fréquence a été variée entre 75 KHz à 1 MHz sous une température ambiante. Les courbes I-V montrent que les contacts électriques que nous avons préparés sont des contacts ohmiques.

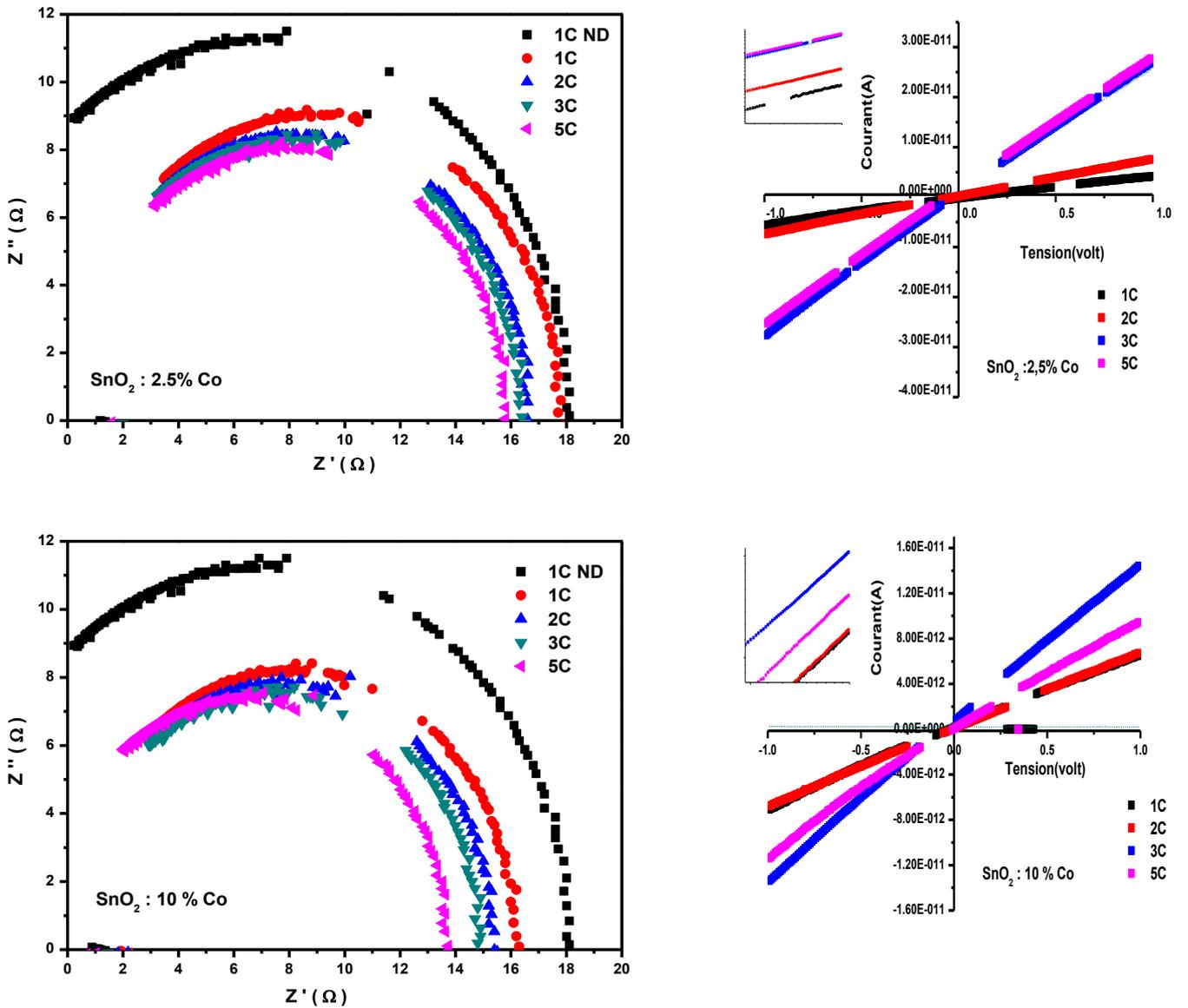


Figure III.22 : Représentation de Nyquist des films multicouches d'oxyde d'étain dopé cobalt.

On constate que les diagrammes Z'' Vs. Z' sont des demi-cercles et par conséquent, le circuit équivalent de nos échantillons est un circuit RC en parallèle. Le tableau III.9. Représente les paramètres déterminés à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist.

Echantillon	Nombre de couches	f_{gb} (KHz)	R_{gb} (Ω)	f_c (KHz)	R_p (Ω)	C (nF)
SnO ₂ : 2.5% Co	1C- non dopé	135	18.11	475	8.14	65.13
	1C	135	17.7	505	9.01	66.63
	2C	135	16.6	505	8.47	71.05
	3C	135	16.4	525	7.92	71.92
	5C	135	15.8	540	7.62	74.65
SnO ₂ : 10% Co	1C- non dopé	135	18.11	475	8.14	65.13
	1C	135	16.3	505	8.24	72.36
	2C	135	15.4	490	7.99	76.59
	3C	135	14.8	505	7.6	79.69
	5C	135	13.73	520	6.23	85.90

Tableau III.9 : Valeurs de f_c , R_{gb} et C en fonction du nombre de couches.

La figure III.26. Présente l'évolution de la résistance R_{gb} et la capacité C en fonction du nombre de couches des films d'oxyde d'étain dopé cobalt. Les résultats montrent que la résistance des joints de grains démunie en fonction du nombre de couches, d'environ 10% dans les films dopés 2.5% Co et d'environ 16% dans les films dopé 10% Co.

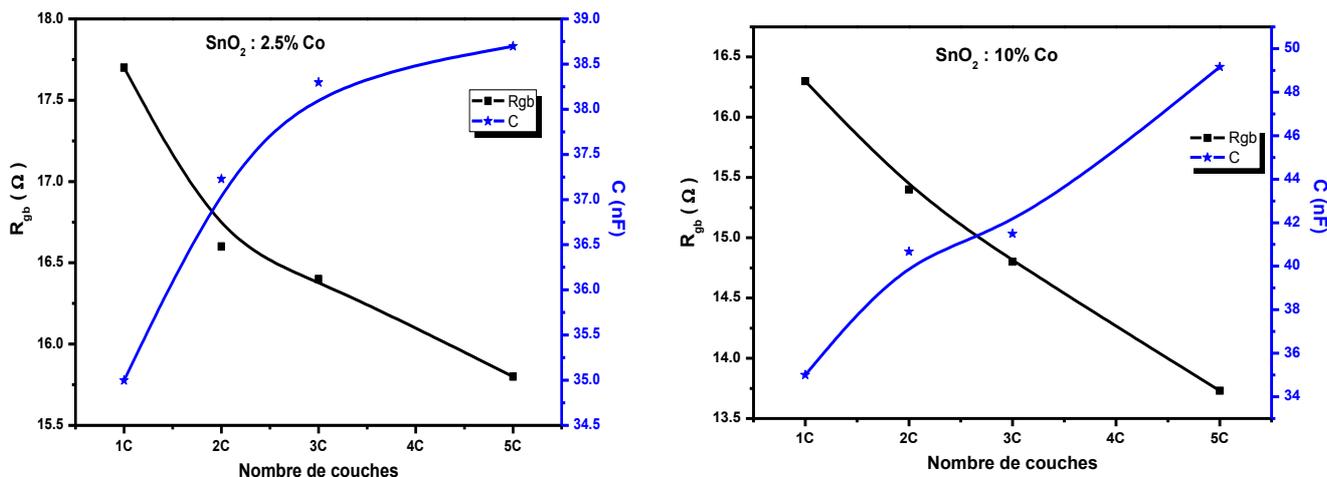


Figure III.23 : Variation de la résistance et de la capacité des films multicouches d'oxyde d'étain dopé cobalt.

En revanche, la capacité augmente en fonction du nombre de couches. La variation de cette capacité est liée avec la formation des lacunes d'oxygène sous l'effet de la substitution des ions Sn⁴⁺ par les ions Co³⁺ à la surface des grains, ce qui résulte en une augmentation de la charge d'espace dans le film. Par ailleurs, la taille des grains est réduite sous l'effet du dopage, ce qui introduit plus de joints de grains dans l'échantillon.

Conclusion générale

Le présent travail a permis tout d'abord d'optimiser les paramètres de la synthèse et ensuite, l'élaboration des films d'oxyde d'étain dopé cobalt par le procédé sol-gel en utilisant la technique Dip-coating. Cette méthode présente par rapport aux autres méthodes, les avantages suivants : possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenue, facilité de dépôt sur des substrats de différentes formes, contrôle de l'épaisseur des couches et un faible coût de fabrication.

Les échantillons ont été analysés par plusieurs techniques de caractérisation : structurale, optiques et électriques.

L'analyse par la diffraction des rayons X a montré la fiabilité de notre protocole de synthèse. L'oxyde d'étain dopé cobalt se cristallise dans la structure rutile avec une maille élémentaire tétragonale. La substitution par les ions de cobalt réduit les paramètres de la maille et décroît par conséquent la taille des cristallites.

Les spectres infrarouges obtenus pour différents dopage en cobalt présentent les bandes entre 618 cm^{-1} et 736 cm^{-1} qui sont attribués au mode de vibration stretching des liaisons Sn-O et asymétrique des groupements Sn-O-Sn.

Les spectres de transmission dans l'UV-visible présente une bonne transparence qui varie selon le nombre de couches et le taux de dopage. Nous avons constaté que le gap apparent des films d'oxyde d'étain augmente lorsqu'on augmente le nombre de couches, ce qui est dû à une grande concentration de porteurs de charges principalement due aux lacunes d'oxygène. Le dopage en cobalt a pour effet de diminuer la largeur de la bande interdite.

La spectroscopie d'impédance complexe indique que l'effet des joints de grains est dominant dans le mécanisme de conduction, on constate aussi, que le schéma équivalent des films est un circuit RC en parallèle.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I :

Méthodes d'élaboration des couches minces

Introduction

I.1. Notion de couche mince

I.2. Principe de dépôt

I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces

I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur

I.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur

I.3.3. Dépôt chimique en phase liquide

I.4. Le procédé sol-gel

I.4.1. Mécanismes réactionnels

I.4.2. La transition sol-gel

I.4.3. Traitement thermique

I.4.4. Facteurs influençant la cinétique des réactions

I.5. Techniques de dépôt par voie sol-gel

I.5.1. La centrifugation

I.5.2. Le trempage-tirage

I.6. Avantages et inconvénients

Chapitre II :

Propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'étain

Introduction

II.1. Caractéristiques générales

II.2. Propriétés cristallographiques

II.3. Propriétés optiques

II.3.1. Structure de bandes

II.3.2. Mode de vibration

II.4. Propriétés électriques

II.5. Les additifs dans l'oxyde d'étain

II.5.1. Modification cristallographique

II.5.2. Modification optique

II.5.3. Modification électrique

II.6. Les applications de l'oxyde d'étain

II.6.1. Photovoltaïque

II.6.2. Electrodes

II.6.3. Les capteurs chimiques

II.6.4. Piles au lithium

Chapitre III :

Partie I : Techniques expérimentales

Introduction

III.1. Préparation des solutions

III.2. Préparation des substrats

III.3. Dépôt des films par la technique « Dip-coating »

i) Paramètres de dépôt

ii) Traitement thermique

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Diffractométrie des rayons X

III.4.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

III.4.3. Spectroscopie UV-visible

III.4.4. Mesures Courant-Tension

III.4.5. Spectroscopie d'impédance complexe

Partie II : Résultats et discussions

III.5. Analyse structurale

III.6. Analyse par la spectroscopie FTIR

III.7. Analyse par spectroscopie UV-Visible

III.7. 1. Spectres de transmission

III.7. 2. Détermination du gap optique

III.7. 3. Effet du nombre de couches

III.7. 4. Effet du dopage

III.8. Analyse par la spectroscopie IC

III.8. 1. Effet du nombre de couches

III.8. 2. Effet du dopage

Conclusion générale

Bibliographie

- [1] Y. M. Jiang, thèse de doctorat, université ParisXI Orsay (1992).
- [2] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), LaRevue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [3] M. Khechba « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Thèse de magister, université Constantine, (2008).
- [4] H. Alius et R. Schmidt, Rev. Sci. Instr. 61, 1200 (1990).
- [5] http://perso.orange.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm2.htm
- [6] S. Tricot « Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008).
- [7] P. Schaaf Prog. Mater Sci. 47 p1–161, (2002).
- [8] C. Bao-qing, Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine (1990).
- [9] O. Bonnaud, cours d'initiation à la microélectronique, Université Rennes1 (2003).
- [10] J.M. Mochel, US Patent, 2564- 707(1951).
- [11] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent, 3, 084-148(1964).
- [12] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [13] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49, 3993(1978).
- [14] L.D. Landau, V.G. Levich, Acta physicochimica, URSS, 17, (1942), 42.
- [15] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys*, 15, 319, (1845).
- [16] C. B. Hurd, Chem. Rev., 22, 403 (1938).
- [17] C.J. Brinker, Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, (1989).
- [18] H. Catey, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [19] http://www.iwt-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren_fr.php
- [20] C. J. Brinker and G. W. Scherer, SolGel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc: New York, (1990)
- [21] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 259 (1988).
- [22] S. Sallard, Thèse de doctorat, Ecole normal supérieur de Cachan (2004).

- [23] M. Alaf, M. O. Guler, D. Gultekin, M. Uysal, A. Alp, H. Akbulut, *Effect of oxygen partial pressure on the microstructural and physical properties on nanocrystalline tin oxide films grown by plasma oxidation after thermal deposition from pure Sn Targets*, Vacuum 83, 292 (2009).
- [24] K. Takahata, *In chemical sensors technology*, edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo) 1,39 (1988).
- [25] Kohnke E.E, Phys. Chem. Solids, 23, 1557-1562, (1962).
- [26] K. Reimann and M., Steube, Solid State Commun, 105, 649-652, (1998).
- [27] J. Maier and W. Goepel, J. Solid State Chem., 72, 293-302, (1988).
- [28] M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima, Japan. J. Appl. Phys., 4, 195-202, (1965).
- [29] M. Gaidi « Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1999).
- [30] K. Kessairi « Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain », Thèse de magister, université d'Oran, (2003).
- [31] E. Dupuy, DEA Energétique Physique Rapport de stage, INP Grenoble et ENSPG, (2003).
- [32] T. Arai, J. Phys. Soc. Japan 15, 916, (1960).
- [33] F. Summitr, J. Marleyj, et A. Borrellni, J. Phys. & Chem. Solids 25, 1465, (1964).
- [34] L. D. LOCH, J. of the Electrochem. Soc. 110, 1081, (1963).
- [35] J. L. Jacquemin, Journal de physique, Colloque C3, Supplément au n°4, Tome 35, page C3-255, Avril (1974).
- [36] L.X. Sho, K.H. Hwang, Appl. Surf. Sci. 305 (2003) 212-213.
- [37] V. Dimitrova, J. Tate, Thin Solid Films 365 (2000) 134.
- [38] A.M. Ledger, Appl. Opt. 18 (1979) 2979.
- [39] International union of pure and applied chemistry (1955).
- [40] Jeff Speltz et Nicole Fantini, « Annexe - Lexique des métaux », 2010.
- [41] K. C. Song, Y. Kang, Mater. Lett., 42, 283 (2000).
- [42] L. Bruno, Thèse, Grenoble 1994.
- [43] C. Pijolat, Thèse Grenoble 1986.
- [44] G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, 68 (2003) 363.
- [45] T.B. Bateman, Applied Physics, 33 (11) (1969) 3309.

- [46] Arankumar Lgashetty. *Bultin Of material Science*, 27(2004) 491-495.
- [47] Bibliothèque Omnic.
- [48] Y. Yang and al. *Thin Solid Films*, 510 (2006) 95-101
- [49] D.Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, parisVI (1987).
- [50] B. Benrabah, A. Bouaza, A. Kadari, et M.A. Maaref. « Impedance studies of Sb
- [51] R. Muccillo and al. *Materials Letters* 30 (1997) 125-130.
- [52] R.K. Iler, *the Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [53] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 185-198.
- [54] M.Kolb, *Polymer gels and networks*, 1996, 4, 375.
- [55] A. Othmani, Thèse de doctorat, Lyon (1994).
- [56] D. R. Ulrich., *Sol-gel processing*. Chemtec, Pages 242-249 (1988).
- [57] Boilot, R. Cases, *Journal of Crystal Growth* 159, 853 (1996).
- [58] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706 (1995)
Cambridge
University Press, Cambridge (1998).
- [59] F. Paille, Thèse de doctorat, Lyon (1997).
- [60] M. Henini, *Materials today* 48 (2002).
- [61] A. J. Nozik, *Physica E*, Vol. 14, 115 (2002).
- [62] N. A. Hill, K. B. Whaley, *Chem. Phys.* 210, 117 (1995).
- [63] M. V. Artemyev, V. Sperling, U. Woggon; *J. of Crystal Growth* 184, 19 (1998).
- [64] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79, 943 (2001).
- [65] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48,7903 (1993).
- [66] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [67] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, *Solid State Comm.*, 29-122 (2002).
- [68] A.M. Ledger, *Appl. Opt.* 18 (1979) 2979.
- [69] W. Rammal, thèse de doctorat, université de limoges (2006).
- [70] L. Méchin, thèse d'habilitation, Université de Caen (2005).
- [71] L.X. Sho, K.H. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2003) 212-213.
- [72] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [73]
- [74]
- [75] V. Albe; Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (1997).
- [76] Wang, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [77] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu; *Spectrochimica Acta Part A* 67 1113-1119 (2007).

